



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

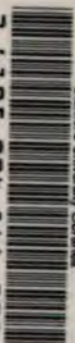
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

3 6105 004 146 309



Stanford University Libraries

540.5

G291

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XIV, VOL. XIV—1884

LIBRARY
OF THE
BIBLIOTHECA MUSEO HISTORICO-NATURALI
PALERMO

PALERMO
Tipografia di Michele Amenta
Via V. Em., Palazzo Colonna, N. 431

1885

142153

YRARELI
ROBIL. GROTATZ CIA. RI
YTI293VIRU

INDICE DEL VOLUME XIV.

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 3 marzo 1884)

	Pag.
V. Oliveri ed A. Denaro Estrazione della quassina e studio sulla sua costituzione	1
L. Balbiano --Costituzione dell'acido bibromoanisico	9
V. Oliveri --Azione di alcuni cloruri acidi sull'allilato di cloral	13
O. Rebuffat --Sulle proprietà antisettiche dell'anidride carbonica	15
A. Menozzi --Un nuovo acido della serie lattica--Acido α -ossivalerianico normale	16
L. Ricciardi --Sulla pretesa ricombinazione del gas tonante all'oscuro	20
G. Bertoni ed F. Truffa --Contributo allo studio dell'eterificazione per doppia decomposizione	23
E. Panebianco --Sulla nuova critica dello studio cristallografico del tartronato manganoso	29
A. Ogliaro -- Sullo zolfo delle fumarole di Montecito nell'Isola d'Ischia	30
G. L. Ciamician e P. Silber --Sopra alcuni derivati dell'imide succinica	31
A. Piccini --Nuova serie di composti del titanio	38
G. Brigaone -- Analisi di un'acqua termo-minerale dell'isola di Pantelleria	42
G. L. Ciamician e P. Silber -- Contribuzione allo studio dell'acido α -carbopirrollico	54
Rivista dei lavori di chimica pubblicati in Italia	56

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 aprile 1884)

	Pag.
D. Amato —La luce nelle azioni chimiche	58
G. L. Ciamician ed M. Dennstedt — Sull'azione dell'anidride acetica e benzoica sul pirrolo	73
L. Balbiano —Sopra alcuni composti fluorati del rame ed un ossifluoruro cuproammonico	74
A. Bartoli e G. Papasogli —Sopra un nuovo elettromotore fondato sull'ossidazione a freddo del carbone	85
A. Bartoli e G. Papasogli — Sulle elettrolisi delle soluzioni di fenolo con elettrodi di carbone e di platino	90
A. Bartoli ed E. Stracciati —Sul calorico specifico della mellite.	105
A. Cabella —Sopra alcuni derivati dell'acido fenilcinnamico	114

FASCICOLO III e IV.

(Pubblicato il 10 giugno 1884)

A. Denaro —Sull'etere diclorovinilmetilico	117
T. Leone —Sulle amidi α e β naftoiche	120
F. Coppola —Sugli alcaloidi della putrefazione	124
F. Maugini —Sabbia meteorica	130
S. Sardo —Sulla Bignonia catalpa—Acido catalpico	134
L. Pratest —Sull'ossimetilene	139
S. Santini —Colorazione della fiamma d'idrogeno	142
A. Valentini —Sintesi dell'acido paraossimetilossifenilcinnamico	147
R. Nasini —Sulla quistione dei doppi legami fra carbonio e carbonio dal punto di vista della chimica ottica	150
G. L. Ciamician ed M. Dennstedt —Azione dell'idrossilammina sul pirrolo	156
A. Tursini — Azione dell'acido persolfocianico sopra alcune monoammine aromatiche	157
G. L. Ciamician e P. Silber — Sui composti della serie del pirrolo.	162
F. Cauzoneri e V. Oliveri — Acidi monobromo e bibromopirromucico e distillazione secca dei loro sali ammoniacali	173
F. Sestini —Rettilificazione	180
R. Schiff —Sui cambiamenti di volume durante la fusione	181
G. Spica —Studii sullo Schinus Mollis	199
A. Valentini —Alcune esperienze di corso	214
A. Cavassi —Azione dell'idrogeno fosforato sul tricloruro di bismuto.	219

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 15 luglio 1884)

L. Pratest —Sulla produzione dell'ossimetilene nella combustione interna del nitrato d'etile	221
U. Schiff —Acidi benzamossalici e composti affini	226
G. Bertoni —Analisi dell'acqua minerale di Acquarosa nel Canton Ticino	232

	Pag.
H. Abelli —Sui cloruri di orto e metanitrobenzile	233
L. Balbiano —Costituzione dell'acido monobromoanisico e sopra un nuovo acido nitrobromoanisico ed amidoanisico	234
M. Lussatto —Influenza dell'acqua sull'esatto dosamento dell'urea col processo di Liebig	251
F. Caratolo —Sopra due acidi solfonici della fenilcumarina	257
G. L. Ciamician e P. Silber —Sopra una nuova sintesi dell'acido carbopirrolico dal pirrolo	267
G. L. Ciamician e M. Dennstedt —Azione dell'anidride ftalica sul pirrolo	267
L. Margary —Sintesi di colori su tessuti	268
L. Margary —Derivati dei due isomeri α e β naftolazobenzine	271
A. Santini —Seguito dello studio sulla colorazione della fiamma dell'idrogeno	274

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 15 agosto 1884)

G. Errera —Azione del cloro sul cimene (dalla canfora) bollente e su alcuni derivati della serie cuminica	278
R. Schiff —Sulle costanti capillari dei liquidi al loro punto d'ebollizione	292
G. Froda —Sulla crisocolla dei Monti Rossi all'Etna	339

FASCICOLO VII e VIII.

(Pubblicato il 30 novembre 1884)

F. Canzoneri e G. Spica —Condensazione di acetone ed ossido di mesitilene con le amidi della serie grassa	341
L. Fratesi —Sul modo di comportarsi dell'aldeide formica coll'anilina (lettera al prof. E. Paternò)	351
G. Ciamician e P. Silber —Azione degli ipocloriti ed ipobromiti alcalini sul pirrolo	356
G. Rebuffat —Notizia preliminare	359
G. Scurati-Mansoni —Azione del solfito di zinco e del solfito di cromo sull'idrossido manganico	359
G. Scurati-Mansoni —Preparazioni dei solfiti di alluminio e cromo	360
G. Scurati-Mansoni —Preparazione dell'idrosolfito sodico	361
G. Pellizzari —Sopra composti dell'ammoniaca con sali ammoniaci	362
R. Schiff —Degli equivalenti capillari dei corpi semplici	368
F. Canzoneri e G. Spica —Sulla condensazione dell'etere acetico colle amidi della serie grassa in presenza di cloruro di zinco fuso	448
V. Oliveri —Dosamento dell'acido tartrico nelle fecce del vino	453
V. Oliveri —Azione della N_2O_3 (HNO_3 con As_2O_3) sul nitrato di p. bromoanilina	459

FASCICOLO IX.

(Pubblicato il 30 dicembre 1884)

	Pag.
U. Schiff —Intorno all'acido fosforsellico	461
U. Schiff e C. Parenti —Sull'acido etilendibenzamico	464
A. Piutti —Clorurazione ed idrogenazione della difenilaminftaleina.	470
A. Piutti —Sull'acido ftalilaspartico	473
G. Pellizzari —Derivati amidobenzoici dell'acido succinico, sebacico e ftalico.	478
G. Pellizzari —Una riduzione particolare del cloruro di nitrobenzile	481
G. Errera —Sull'etilfenolo	484
D. Tivoli —Composti di platino e di arsenico	487
F. Canzoneri e G. Spica —Sull'etere acetil- β -imidobutirrico dalla condensazione di etere acetacetico ed acetamide.	491
V. Cervello —Sull'Adonis cupaniana	493
M. Filetti —Sull'etere cumilico e sulla preparazione dell'alcool cumilico	496
G. Errera —Sull' α fenilpropilene e sull' α paratolilpropilene	504
G. Massara —Sull'azione del nitrito potassico e dei fenoli sul diamidotrifenilmetano	510
G. Campani —Sulla esistenza del manganese nelle piante	515

FASCICOLO X.

(Pubblicato il 15 marzo 1885)

A. Bartoli —La conducibilità elettrica delle combinazioni del carbonio	517
A. Bartoli —Di un singolare fenomeno elettrico osservato nell'alcool cetilico solido	522
A. Bartoli ed E. Stracciati —Intorno ad alcune formole date da Mendeleeff per la dilatazione dei liquidi e da Thorpe e Rücker per la temperatura critica	527
A. Bartoli —Sulla relazione tra il punto critico ed il punto di ebollizione data da Pawlowski e Nadejdine	530
A. Bartoli —Esperienze per provare se il vetro è o no impermeabile ai gas	544
A. Bartoli ed E. Stracciati —Le temperature critiche ed i volumi molecolari ai gradi critici per gli idrocarburi C_nH_{2n+2} dei petroli di Pensilvania	548
A. Bartoli —Sulla coesistenza di formole empiriche diverse, colleganti proprietà fisiche dei corpi	558
E. Scacchi —Ricerche cristallografiche sulla fenilcumarina e sulla cumarina	564
F. Coppola —Sugli alcaloidi della putrefazione	571

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Estrazione della quassina e studi sulla sua costituzione,

di V. OLIVERI ed A. DENARO.

La quassina fu scoperta da Winckler (1), nel legno della quassia amara. Egli la descrisse come una sostanza priva di azoto, amarissima, cristallizzata in prismi bianchi ed opachi, che fondono pel calore.

Wiggers (2), analizzandola, vi trovò in media, per 100: C 67,70; H 6,90 e le assegnò la formola $C_{10}H_{12}O_3$. Più tardi Goldschmidt e Weidel (3), volendone riprendere lo studio, tentarono prepararla esauendo con acqua calda il legno e le radici della quassia amara; ma ottennero invece una resina, dalla quale non poterono separare alcun corpo cristallizzato. Sono queste le cognizioni che fin oggi si hanno sulla quassina (4); scarsissime, attesa l'importanza che essa vada di giorno in giorno assumendo nell'applicazione terapeutica. Dalle farmacie si somministra la quassina detta estrattiva ed il solfato di quassina. Noi ce ne siamo provvisti, dalla fabbrica di H. Trommsdorff, all'oggetto di assicurarci se ivi sia contenuta la quassina cristallizzata, e se essa formi combinazioni coll'acido solforico. Ma contro le nostre speranze, dopo vari tentativi, non siamo arrivati ad ottenere la menoma quantità di sostanza cristallizzata, nè tampoco riscontrammo acido solforico, nel così detto solfato di quassina. Fallite queste prove ci siamo messi alla ricerca di un facile e sicuro metodo di estrazione della quassina, dal legno della quassia amara. Ci siamo riusciti nel modo seguente:

I. Preparazione della quassina. In una grande caldaia di rame

(1) Rep. Pharm. vol. 56, p. 85.

(2) Ann. vol. 21, p. 40.

(3) Vien. Akad. Ber. vol. 76, p. 386.

(4) Facciamo osservare che in corso di queste nostre esperienze Christensen ha pubblicato una nota sulla quassina nell'Arch. Ph. s.3 V. 20, pag. 481.

accuratamente stagnata, contenente 45 litri d'acqua bollente, abbiamo immersi Kg. 10 di legno quassio, finamente tagliuzzato, e lasciandolo in infusione per sei ore, curando di non far presto disperdere il calore; indi decantato il liquido, col legno rimasto, abbiamo fatto un secondo trattamento simile. Il liquido ottenuto dai due trattamenti l'abbiamo fatto evaporare a blando calore, sino a ridurlo a 10 litri, poscia filtrato e, dopo il raffreddamento, precipitato con soluzione di acido tannico. Il precipitato di tannato di quassina, misto a quello degli alcali terrosi, provenienti dal legno e dall'acqua di fonte adoperata, l'abbiamo raccolto sopra un filtro, lavato bene, stemperato con acqua e sufficiente quantità di carbonato di piombo e disseccato a bagno maria. Il miscuglio disseccato, l'abbiamo spossato per due o tre volte con alcool bollente, in un pallone con apparecchio a riflusso. La soluzione alcoolica, distillata, ci ha fornito un residuo che col riposo abbandonò la quassina in cristalli inquinati da una resina, che sempre l'accompagna. La quassina così ottenuta l'abbiamo purificata per ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di acqua ed alcool. Dopo quattro cristallizzazioni si ebbe in istato di perfetta purezza e fusibile a 210° - 211° , infatti ricristallizzandola frazionatamente in quattro porzioni, ciascuna l'abbiamo constatata fusibile a 210° - 211° ed all'analisi tutte e quattro ci hanno dati gli stessi risultati.

Nell'estrazione della quassina si deve prender cura che lo svaporamento sia condotto a moderato calore, altrimenti si otterrebbe una sostanza resinosa incristallizzabile, e che le soluzioni non sieno mai alcaline; perchè gli alcali l'altererebbero profondamente. Nelle preparazioni meglio riuscite, con 30 Kg. di legno, abbiamo ottenuto grammi 10 di quassina pura.

La quassina è una sostanza bianca, in aghi finissimi di uno splendore madreperlaceo appartenenti al sistema monoclinico, ed abbenchè la forma predominante fosse quella del prisma obliquo a base rombica, nondimeno offre dei piccoli cristalli tabulari con forte tendenza a geminarsi in cristalli a forma di lancia; fonde a 210° - 211° (Christensen 205°) e si rapprende col raffreddamento in una massa amorfa coriacea.

È solubilissima nell'alcool, acido acetico, anidride acetica, cloriformio; poco nell'etere. L'acqua a 22° ne scioglie per 100, gr. 0,2529: questa soluzione assume, esposta all'aria, un colorito giallastro, è neutra ai reattivi e non si colora colla soluzione di cloruro ferrico; devia a destra la luce polarizzata e riduce il liquore di Fehling; è amarissima e precipita in bianco col tannico. La quassina

si scioglie negli alcali e negli acidi concentrati, non si scioglie nei carbonati alcalini.

Gli alcali l'alterano profondamente; quando non è pura si altera alla luce, convertendosi in una resina gialla friabile.

I risultati delle analisi delle quattro porzioni, state seccate, due nel vuoto sopra l'acido solforico e due a 105° , sono i seguenti:

I. gr. 0,1942 di sostanza fornirono gr. 0,4643 di anidride carbonica, gr. 0,1345 di acqua.

II. gr. 0,1745 di sostanza diedero gr. 0,4122 di anidride carbonica e gr. 0,1212 di acqua.

III. gr. 0,2195 di sostanza diedero gr. 0,5250 di anidride carbonica e gr. 0,1435 di acqua.

IV. gr. 0,2538 di sostanza diedero gr. 0,6074 di anidride carbonica e gr. 0,1766 di acqua.

Che portati alla composizione centesimale danno:

	I	II	III	IV	Media
Carbonio	65,19;	65,44;	65,23;	65,24	} C 65,27
Idrogeno	7,62;	7,68;	7,28;	7,72	
					} H 7,57

Questi risultati non si accordano gran fatto colla formola data da Wiggers $C_{10}H_{12}O_5$ che richiede per cento

Carbonio 66,66

Idrogeno 6,66

Nè tampoco con quella data da Christensen $C_{31}H_{42}O_9$ che richiede per cento:

Carbonio 66,66

Idrogeno 7,58

Ma conducono alla formola $C_{16}H_{22}O_5$, o meglio $C_{32}H_{44}O_{10}$, (come vedremo in appresso) che richiede per cento:

Carbonio 65,31

Idrogeno 7,48

Stabilita così la composizione centesimale della quassina; allo scopo di cumulare fatti, dai quali si potesse deteggere la natura chimica di essa, abbiamo intrapreso una serie di esperienze i cui risultati formano l'oggetto di questa nostra memoria.

II. *Azione dell'acido solforico.* Fondandoci sulle proprietà riduttrici della quassina, siamo caduti nel sospetto di avere per le

mani un glucoside; onde abbiamo cominciato le nostre esperienze, dal tentare di sdoppiarla, operando nel seguente modo:

Grammi 5 di quassina, fus. a 210° - 211° , messi in un pallone con 50 grammi di acqua distillata e gr. 2 di acido solforico, li abbiamo riscaldati per 24 ore a 90° ; indi la soluzione ancor calda l'abbiamo filtrato per separarla dalla resina che si era formata durante il riscaldamento. L'indomani, nella soluzione filtrata, abbiamo constatato il deposito di una sostanza gialliccia a forma di piccoli panetti, i quali lavati con acqua fredda e disciolti nell'alcool bollente, si sono depositati, col raffreddamento in forma di piccole concrezioni, che osservate al microscopio non offrivano struttura cristallina; l'impiego di altri solventi fu inutile per averli cristallizzati; ma sciolti poi in un miscuglio di acqua ed alcool bollente col raffreddamento si è depositata la quassina in forma di cristalli ben definiti fus. a 210° - 211° . Le acque madri solforiche furono neutralizzate con carbonato di piombo, quindi filtrate e sottomesse all'azione dell'idrogeno solforato e scacciato l'eccesso di questo coll'ebollizione, nuovamente filtrate; nel soluto abbiamo invano cercato la presenza del glucosio.

Il prodotto amorfo dell'azione dell'acido solforico sulla quassina, purificato come sopra fu detto, venne disseccato nel vuoto sull'acido solforico ed analizzato. Esso ci ha dati i seguenti risultati:

Gr. 0,2127 di sostanza diedero gr. 0,5268 di anidride carbonica e gr. 0,1477 di acqua; cioè per cento:

Carbonio 67,41

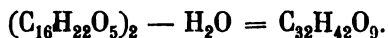
Idrogeno 7,51

Risultati che ci portano alla formula $C_{32}H_{42}O_9$, che richiede per cento:

Carbonio 67,37

Idrogeno 7,37

Per dare una spiegazione a questo fatto, dobbiamo ammettere che in tale reazione la quassina perde una molecola di acqua, sia da due molecole riunite se la sua formula è $C_{16}H_{22}O_5$ o pure da una sola molecola se la formula è doppia. Infatti



Qualunque sia delle due formule, questo nuovo composto avendo la composizione della quassina meno H_2O e la proprietà di riprendere questa molecola di acqua per ripristinare la quassina

quante volte viene bollita con acqua, si deve ritenere come l'anidride della quassina, che chiameremo *quasside*.

La quasside $C_{32}H_{42}O_9$ è una sostanza bianca, amorfa, amarissima, riduce anch'essa le soluzioni dei sali di rame in presenza degli alcali, non contiene acido solforico e fonde verso $192-194^\circ$. Cade qui in acconcio richiamare l'esperienza di Christensen diretta sullo stesso senso (1); egli dice di avere ottenuto un corpo fusibile a 287° che all'analisi gli fornì il 67,14 % di carbonio ed il 6,95 % d'idrogeno; per cui le assegnò la formola $C_{31}H_{38}O_9$, avendo dato alla quassina quella di $C_{31}H_{42}O_9$, Lo riguarda come quassina meno 4 atomi d'idrogeno, che ritiene avere perduto per l'azione prolungata dell'acido solforico diluito. Noi non possiamo accettare questo fatto, nè questa interpretazione, primo, perchè in nessun verso, anco mettendoci nelle identiche condizioni indicate da Christensen, siamo riusciti ad ottenere il composto fusibile a 287° ; secondo, perchè sin oggi non abbiamo alcuna notizia che l'acido solforico diluito agisca come ossidante, togliendo cioè idrogeno alle sostanze con cui vien messo in contatto. Mentre i risultati della nostra esperienza trovano una felice spiegazione, consentanea alle cognizioni attuali della chimica, nell'ammettere, che la quassina dotata di ossidrili alcoolici elimini da essa per l'azione dell' H_2SO_4 una molecola di acqua, dando luogo alla formazione della sua anidride.

Il fatto, che la quasside bollita con acqua ripristina la quassina ed il suo punto di fusione collocato più basso, rafforzano sempre più queste nostre vedute.

III. *Azione dell'anidride acetica.* Per constatare nella quassina la esistenza di ossidrili alcoolici, abbiamo sciolto due grammi di quassina nell'anidride acetica e fattala bollire per quattro ore in un pallone con apparecchio a riflusso; col raffreddamento ed aggiunta di acqua venne a deporsi una sostanza amorfa che avea tutte le apparenze ed il punto di fusione comuni colla quasside, e come questa tutte le volte che scioglievasi in un miscuglio di acqua ed alcool bollenti, si riotteneva la quassina cristallizzata e fusibile a $210-211^\circ$.

Fallito lo scopo di potere ottenere con questo metodo un derivato acetilico; abbiamo ripetuta l'esperienza aggiungendo, alla soluzione della quassina nell'anidride acetica, un poco di acetato sodico fuso. Riscaldato il miscuglio avvenne una viva reazione,

(1) Arch. Ph. s. 3, t. 20, p- 481.

che parve di aver dato origine a varii prodotti, che per la loro poco quantità non potemmo separare nè esaminare. Noi ci proponiamo di farne uno studio speciale che pubblicheremo in una nota separata.

IV. *Azione del bromo sulla quassina.* Allo scopo di mettere in relazione la formola della quassina colla composizione di un suo derivato bromurato, abbiamo intrapreso lo studio dell'azione del bromo sulla quassina. Sopra tre grammi di quassina, sciolta nell'acido acetico glaciale, abbiamo versato goccia a goccia, agitando spesso, una soluzione acetica di bromo, fino a che questo non veniva più assorbito; in seguito abbiamo riscaldato leggermente per qualche minuto e precipitato il prodotto con molta acqua, il precipitato raccolto sopra un filtro l'abbiamo lavato fino che l'acque di lavaggio non arrossavano la carta di tornasole. Bollito con alcool vi si scioglie, ma col raffreddamento si deposita una massa resinosa; nè più felici risultati abbiamo ottenuto coll'impiego di altri solventi. Il prodotto bromurato purificato per lavaggio si presentava sotto forma di una polvere gialliccia più amara della quassina, fusibile con decomposizione verso 155° . All'analisi ci ha dati risultati seguenti:

I. gr. 0,1760 di sostanza diedero gr. 0,3066 di anidride carbonica e gr. 0,0823 di acqua;

II. gr. 0,2898 di sostanza diedero gr. 0,2036 di bromuro di argento; che corrispondono per cento

	I	II
C	47,52	—
H	5,17	—
Br	—	29,88

che portano ad un composto tribromurato della formola $C_{32}H_{41}Br_3O_9$ che richiede

C	48,48
H	5,06
Br	29,66

cioè la quasside tribromurata. La reazione si può concepire in due modi: 1. che per l'azione rispettiva o simultanea dell'acido acetico e del bromo sulla quassina, si elimini prima una molecola di acqua e poscia si sostituiscono tre atomi di bromo a tre atomi di idrogeno nella quasside formatasi, e la formola del composto sarebbe $C_{32}H_{39}Br_3O_9$; 2° o che i tre atomi di bromo si sostituiscono nella quassina, un atomo ad un ossidrile, e gli altri due atomi a due atomi d'idrogeno, ed allora la formola sarebbe $C_{32}H_{41}Br_3O_9$. Si

l'una che l'altra delle due formole si adattano ai risultati delle analisi, e ci obbligano a scrivere la quassina colla formola doppia; poichè con quella semplice non si potrebbe spiegare la formazione della tribromoquasside.

V. *Azione dell'acido nitrico fumante.* Sopra una soluzione acetica di quassina abbiamo fatto cadere goccia a goccia un poco più della quantità, in rapporti molecolari, di acido nitrico fumante. Per aiutare la reazione riscaldammo per un quarto d'ora ad 80° , poco dopo cominciò a deporsi una sostanza giallastra, che per aggiunta di acqua si è fatta completamente precipitare. Raccolta sul filtro, lavata ripetutamente con acqua distillata e spremuta fra carta, venne disciolta nell'alcool bollente da cui si depose dopo raffreddamento sotto forma di una polvere lievemente giallastra, che fonde a 130° . Essa non venne analizzata; ma vi constatammo la presenza dell'azoto. Si scioglie facilmente nella potassa, dalla quale gli acidi la precipitano allo stato di molta alterazione.

VI. *Azione dell'acido cloridrico.* Grammi tre di quassina pura e gr. 30 di acido cloridrico fumante, messi in un tubo di vetro chiuso alla lampada vennero riscaldati per quattro ore a 100° ; aperto il tubo si notò un'abbondante sviluppo di gas, che nelle ulteriori preparazioni venne raccolto.

La soluzione cloridrica diluita con acqua abbandonava pria una materia resinosa, che fu separata, e dopo una sostanza bianca sotto forma di piccoli grumi, che raccolta, lavata con poca acqua fredda, venne purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente, nel quale è meno solubile della quassina. È in piccoli aghi prismatici di uno splendore serico, fonde a 245° , riduce il liquido di Fehling e la sua soluzione ammoniacale riduce a freddo il nitrato di argento. La soluzione acquosa ha reazione acida e decompone i carbonati alcalini. Il gas, che si sprigionava all'apertura del tubo, è infiammabile e bruciava con fiamma orlata in verde caratteristica dei cloruri alcoolici, con i quali ha comune l'odore. L'analisi ci ha dati i seguenti risultati:

Gr. 0,2385 di sostanza diedero gr. 0,5565 di anidride carbonica e gr. 0,1589 di acqua, che corrispondono per cento:

Carbonio 63,87

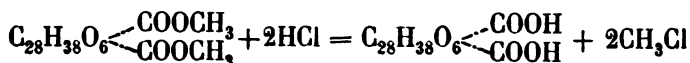
Idrogeno 7,47

e che ci portano alla formola $C_{15}H_{20}O_5$ o meglio $C_{30}H_{40}O_{10}$; che richiede per cento:

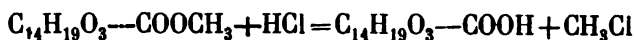
Carbonio 64,28

Idrogeno 7,14

I caratteri marcatamente acidi di questo nuovo composto, la formazione contemporanea di un cloruro alcoolico e la sua composizione centesimale, che ci permise di assegnarle la superiore formola, ci conducono a ritenerlo come un acido prodotto dalla saponificazione della quassina secondo l'equazione:



se la formola è doppia:



se la formola è semplice.

Noi chiameremo questo composto *acido quassico* e considereremo la quassina come il suo etere metilico, cioè quassato di metile. Il poco rendimento che si ottiene della saponificazione della quassina, ed i scarsi mezzi di cui possiamo disporre, ci vietano per ora poter preparare una certa quantità di ac. quassico, necessaria per lo studio completo di esso. Abbiamo dunque abbandonato per ora questo indirizzo e continuato altre ricerche eseguibili con minor materiale; e abbenchè non abbiamo ottenuto risultati completamente attendibili pure li accenniamo se non altro per far conoscere quanto poco questa sostanza si presti alle trasformazioni nette. Infatti sottoponendo la quassina all'azione dell'idrogeno nascente si ottiene un prodotto vischioso. La potassa in fusione la scioglie senza dare prodotti analizzabili. Per l'azione dell'anidride cromica sulla quassina, in soluzione acetica, essa si distrugge completamente. Fatta bollire per lungo tempo con un miscuglio di 3 parti di acqua ed una di acido nitrico si ottenne una sostanza vischiosa incristalizzabile.

VII. *Distillazione della resina di quassina colla polvere di zinco.* Nel preparare la quassina abbiamo ottenuto circa 70 gr. di resina gialla amarissima friabilissima, che con molta probabilità prese origine dall'alterazione della quassina. Sotto questa veduta ed all'oggetto di avere un indizio sul nucleo costituente la quassina, abbiamo distillato questa resina colla polvere di zinco. In ogni distillazione impiegammo gr. 12 di resina polverizzata e ben mescolata a 180 gr. di zinco; la distillazione veniva eseguita in una canna da combustione e completata in cinque operazioni, ricavammo in totale circa 20 c. c. di un liquido oleoso colorato in bruno. Per separarne le sostanze in esso contenute e purificarle, l'abbiamo fatto bollire col sodio in un pallone con apparecchio a riflusso,

sino a che l'aggiunta di un'altro pezzetto di sodio manteneva l'apparenza metallica; poscia l'abbiamo distillato frazionatamente. Una piccola porzione passò sopra i 110° , poi il termometro risalì rapidamente e distillò altra porzione fra i $170-190^{\circ}$; un'altra porzione passò fra i $220-250^{\circ}$.

Noi abbiamo esaminato la porzione bollente fra i $170-190^{\circ}$, che venne nuovamente distillata e raccolta fra i $173-178^{\circ}$. Nel residuo del palloncino abbiamo distinto una sostanza cristallizzata, che separammo dall'olio, comprimendola fra carta; cristallizzata dall'alcool fuse fra $76-78^{\circ}$; per l'odore caratteristico e pel punto di fusione l'abbiamo identificato per naftalina.

Le porzioni bollenti sopra i 110° e quelle al disopra dei 220° , non poterono essere analizzate. La porzione bollente fra i $173-178^{\circ}$ bruciata con ossido di rame ci ha fornito i seguenti dati:

gr. 0,1830 di sostanza diedero gr. 0,5971 di anidride carbonica e gr. 0,1849 di H_2O ; che riportati alla composizione centesimale danno:

Carbonio 88,99

Idrogeno 11,23

Dati che si avvicinano alla composizione di un idrocarburo della formula $C_{11}H_{16}$ che vuole per cento:

Carbonio 89,18

Idrogeno 10,82

All'esposizione di queste nostre esperienze, per ora, non facciamo seguire considerazione alcuna, ritenendo che i fatti da noi accumulati se sono sufficienti ad indicare la via che deve tenersi per arrivare alla conoscenza della costituzione della quassina, non bastano per poterla discutere.

Palermo. Istituto Chimico, ottobre 1883.

Costituzione dell'acido dibromoanisico;

di L. BALBIANO.

Nella nota pubblicata nel fascicolo II della *Gazz. Chim. Italiana*, 1883, basandomi sul fatto che nella distillazione secca del bibromoanisato sodico con calce non si formavano derivati dell'acido salicilico, mentre tale composto si trovava nei prodotti della

distillazione secca dell' anisato calcico, deducevo che i due atomi di bromo occupavano forse la posizione orto (1,2) rispetto al carbossile o all'ossimetile. Sono ora in grado di risolvere definitivamente la questione, mediante lo studio della reazione che succede fra l'acido nitrico fumante e l'acido bibromoanisico.

A 35 o 40 gr. di acido nitrico fumante (D. 1,52) leggermente riscaldato (30-40°) si aggiunge 5 gr. di acido bibromoanisico tutto in una volta. Succede un' effervescenza dovuta a svolgimento di anidride carbonica, riconosciuta con acqua di barite, e l'acido bromurato si scioglie completamente assumendo il liquido una colorazione rossa come di bicromato potassico. Cessato lo svolgimento di anidride carbonica, e per tale quantità di composto succede dopo 5 o 6 minuti, si versa il liquido in una grande quantità di acqua fredda; si precipita una sostanza bianca cristallina, che lavata con acqua fredda fino a completa eliminazione di acido nitrico, si tratta con una soluzione diluita e fredda di carbonato sodico. Il prodotto rimane quasi tutto insolubile, indi lavato con acqua, disseccato sull'acido solforico nel vuoto, si cristallizza frazionatamente dall'alcole bollente.

La quantità di questo prodotto in alcune preparazioni ammontava al 100 per 100 dell'acido bromurato, in altre oscillava fra il 95 e 100 per 100; in quest'ultimo caso le acque del trattamento con carbonato sodico contenevano in soluzione un sale di un acido precipitabile dall'acido cloridrico, e che riconobbi per acido bibromoanisico inalterato.

Con un frazionamento metodico divisi il prodotto greggio in sei frazioni, che presentavano tutte lo stesso aspetto e lo stesso punto di fusione 122-123°. Riunite perciò insieme, si cristallizzarono ancora una volta da una mescolanza calda di due volumi di etere ed uno di alcole, ed il prodotto ben cristallizzato venne disseccato nel vuoto, sull'acido solforico, o nella stufa a 80-90°.

I risultati analitici ottenuti sono i seguenti:

I. Gr. 0,4817 di sostanza diedero gr. 0,4813 di CO_2 e gr. 0,0802 di H_2O .

II. Gr. 0,2784 di sostanza diedero gr. 0,2788 di CO_2 e gr. 0,0472 di H_2O .

III. Gr. 0,1214 consumarono c.c. 7,9 di soluzione normale di Ag, corrispondente a gr. 0,0632 di bromo.

IV. Gr. 0,5007 di sostanza diedero c. c. 18,2 di azoto a 20° e alla pressione ridotta a 0° di 742,06 (1).

Da questi dati si calcola per 100:

	I	II
C	27,23	27,29
H	1,82	1,88
Br	52,05	
N	4,09	

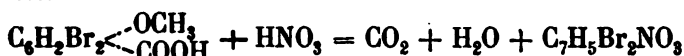
La formola corrispondente ai dati analitici sarebbe:



che richiede:

C 27 H 1,60 Br 51,44 N 4,50

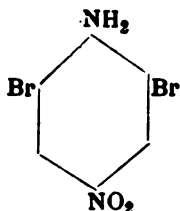
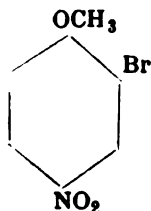
Un tale composto prenderebbe origine secondo l'equazione seguente:



La composizione, il modo d'origine e le proprietà fisiche concordano coll'anisol che il prof. Koerner (2) ottenne dal bibromonitrofenolo di Brunck. Difatti il mio composto fonde alla temperatura di 122,5-123°,5, cristallizza in aghi bianchi piramidali, pochissimo solubili nell'alcool freddo e nell'etere.

Per togliere ogni dubbio sull'identità di questo composto coll'anisol di Koerner, lo riscaldai in tubo chiuso per 25 ore alla temperatura di 180°, con un eccesso di soluzione alcoolica di ammoniaca, ed ottenni la nitrobibromoanilina cristallizzata in aghi gialli con leggero riflesso azzurrognolo e fusibile a 202-203°.

Le esperienze del prof. Koerner provano in modo concludente che all'anisol sopradescritto e alla nitrobibromoanilina che ne risulta spettano le formole di costituzione seguenti (3).

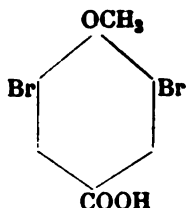


(1) Siccome la determinazione si fece coll'azotometro del prof Schiff, la tensione del vapore acqueo si riferisce ad una soluzione al 50 per 100 di KOH. (Vedi Wüllner, *Pogg. Annalen*, t. 110, p. 568.)

(2) *Gazz. Chim. ital.*, t. IV, p. 390.

(3) *Gazz. Chim. ital.*, t. IV, p. 369, 390, 410.

Quindi l'acido bibromoanisico contiene i due atomi di bromo in posizione meta (1,3) fra di loro ed orto (1,2), rispetto all'ossimetile, ed è rappresentato dallo schema:



Così pure l'acido bibromoparaossibenzoico, descritto nella mia nota citata, dovrà avere la stessa costituzione.

Con queste esperienze resta pure comprovata la posizione orto del bromo rispetto all'OCH₃ dell'acido monobromoanisico, e viene rimosso il dubbio che nella fusione con idrato potassico succeda trasposizione, essendo provata d'altra parte la costituzione dell'acido protocatechico risultante.

Spero però di fornire prove sperimentali dirette, mediante lo studio della reazione dell'acido nitrico sull'acido monobromoanisico.

Da saggi fatti mi risulta che la reazione dà luogo a sviluppo di CO₂, e nasce un composto insolubile nel carbonato sodico; ma questo composto pare essere una mescolanza di almeno due prodotti. Inoltre le acque sodiche decomposte con acido cloridrico o solforico precipitano un acido che non ha più i caratteri dell'acido bromurato di partenza.

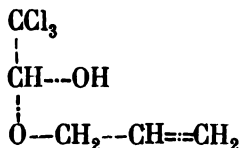
Prima di terminare sento il dovere di ringraziare il professore Guareschi per la cortese ospitalità datami nel suo Laboratorio, nelle vacanze estive, e pei mezzi fornitimi, senza i quali non avrei potuto fare queste ricerche.

Torino. Laboratorio del prof. Guareschi, R. Università.

Azione di alcuni cloruri acidi sull'allilato di clorali:

nota di V. OLIVERI.

L'allilato di clorali, preparato dal prof. Ogialoro (1) per l'azione dell'alcool allilico sul clorali anidro, venne ritenuto dallo stesso autore, come gli altri alcoolati di clorali, quale prodotto di addizione, della costituzione seguente:



Questa formola ammette in tale composto un ossidrile alcolico.

A provare con fatti questo modo di vedere, per consiglio dello stesso prof. Ogialoro, fin da quando egli trovavasi in Palermo, intrapresi lo studio dell'azione di alcuni cloruri acidi sull'allilato di clorali; i cui risultati, a creder mio non privi di una certa importanza, mi propongo di render pubblici, in questa nota.

1. *Azione del cloruro di acetile.* Sopra gr. 75 di allilato di clorali, bollente a 116°, messi in un pallone con apparecchio a ricadere, si son fatti gocciolare gr. 32 di cloruro di acetile. La reazione avviene a freddo, fu completata riscaldando la massa, per mezz'ora, a bagno maria. Il prodotto lavato con acqua e disseccato sul cloruro di calcio, venne distillato a fuoco nudo e raccolto fra 97-111°. Rettificato due volte si ottenne una porzione bollente fra 105-107°.

Essa è un liquido oleoso, incolore, molto refrangente la luce, più pesante dell'acqua, di un grato odore che ricorda l'acido acetico. Analizzato fornì i seguenti dati:

I. gr. 0,3350 di sostanza produssero gr. 0,5782 di cloruro di argento.

II. gr. 0,3850 di sostanza diedero gr. 0,5933 di cloruro di argento.

III. gr. 0,4150 di sostanza diedero gr. 0,5130 di CO₂ e gr. 0,1476 di H₂O.

(1) *Gaz. Chim. ital.* T. IV, p. 463.

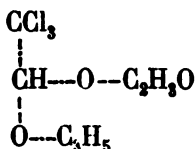
Che, riportati alla composizione centesimale, danno:

	I	II	III
Carbonio	—	—	33,71
Idrogeno	—	—	3,95
Cloro	42,69	42,34	—

Risultati che conducono alla formola grezza $C_7H_9Cl_3O_3$ che richiede:

Carbonio	33,93
Idrogeno	3,63
Cloro	43,03

corrispondente al derivato acetilico dell'allilato di cloralio, la cui formola di struttura, confermando le vedute del prof. Ogialoro (1), sarebbe:

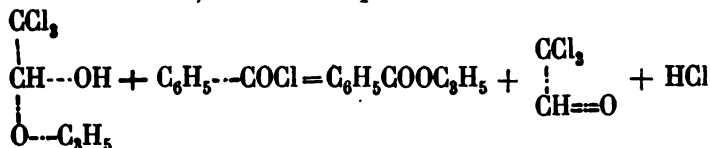


2. *Azione del cloruro di benzoile.* Nello identico modo si è fatto agire, sull'allilato di cloralio, il cloruro di benzoile. La reazione però non avviene che riscaldando a 80° . Il prodotto, massa vischiosa, conteneva dei cristalli bianchi, che si constatarono essere di acido benzoico; fu perciò il tutto dibattuto rapidamente con soluzione diluita di carbonato sodico, lavato con acqua e disseccato sul cloruro di calcio ed indi distillato, si raccolse fra $200-250^\circ$: dopo tre distillazioni frazionate, si ottenne una sostanza bollente a $225-227^\circ$, esente di cloro, che mostrava tutte le proprietà del benzoato di allile boll. a 228° .

Dalle sudette esperienze risulta.

1. Che l'allilato di cloralio, formando un composto acetilico, deve contenere un ossidrilico alcoolico.

2. Che il cloruro di benzoile non si comporta, rispetto all'allilato di cloralio, come i cloruri degli acidi grassi, ma invece lo decompone per appropriarsi l'allile, e dar luogo alla formazione del benzoato di allile, secondo l'equazione:



Palermo, Istituto chimico, gennaio 1884.

(1) Loc. cit.

Sulle proprietà antisettiche dell'anidride carbonica;

di O. REBUFFAT.

Trovo in un vecchio libro francese, portante il titolo « Essai sur différentes especes d'air etc. par M. Sigaud de la Fond — Paris Gueffier 1769 », delle notizie che vengono a completare quelle date dal Kolbe (Journ. Prak. Ch. N. F. B. 28. p. 64) sullo studio delle proprietà antisettiche dell'anidride carbonica.

In questo libro vien riferito come il Dr. Maebride, movendo da considerazioni sue proprie sulla natura della putrefazione, abbia sperimentato l'azione dell'anidride carbonica sui corpi putrescibili e putrescenti e trovato che essa impedisce nei primi lo sviluppo ed arresta nei secondi il proseguire della putrefazione. Il Dr. Maebride sperimentava con della carne e pubblicò il risultato delle sue ricerche in un'opera del titolo: « Saggi di esperienze etc. » della quale manca nel libro ogni altra indicazione.

In quanto all'uso dell'acqua gassosa come clistere, leggesi nello stesso libro essere dovuto al Dr. Hey, il quale ne fece esperimento dietro consiglio di Maebride stesso e di Priestley, e doversi invece a Percival, Magellan ed altri l'applicazione dell'anidride carbonica alla cura del cancro.

Non resta dopo ciò alcun dubbio che l'Hermbstädt, il cui libro fu pubblicato nel 1791, poichè non accenna nemmeno ad esperienze proprie, non faccia che riportare senza citarne l'autore le esperienze di Maebride al quale spetta adunque tutto il merito della scoperta. Giova notare in ultimo che quasi contemporaneamente all'epoca delle esperienze di Maebride, Priestley riconosceva che il biossido d'azoto aveva anch'esso la proprietà di impedire ad arrestare la putrefazione.

Napoli—Laboratorio di chimica, gennaro 84.

Un nuovo acido della serie lattica. Acido α -ossivalerianico normale;



Nota del Dr. ANGELO MENOZZI.

Degli acidi della serie lattica manca finora l'acido α -ossivalerianico normale, e solamente si conosce un suo cloroderivato. Ora avendo io dovuto preparare una grande quantità di aldeide butirrica, per diversi scopi, ho creduto conveniente di utilizzarne una certa quantità per la preparazione sintetica dell'acido suindicato, e ciò non solo per l'importanza che l'acido stesso può presentare come sostanza nuova, quanto per l'interesse che può offrire lo studio dell'acido e dei suoi derivati, in confronto degli isomeri e degli omologhi, e rispettivi derivati, per l'indagine delle leggi che governano le proprietà delle sostanze organiche.

La preparazione dell'acido mi è riuscita abbastanza facile. Ho posto a reagire aldeide butirrica pura colla quantità esattamente equivalente di acido prussico, della concentrazione del 40 %, entro bottiglie chiuse e resistenti a pressione. La reazione si manifestò con leggiero riscaldamento, e dopo la completai scaldando le bottiglie entro un bagno d'acqua, gradatamente, prima a 50-60°, poi fino a 100°, in tutto per un tempo di 5-6 ore. Dopo questo tempo la reazione è completa, e si ottiene un liquido rifrangente insolubile nell'acqua, che non è altro che il nitrile dell'acido α -ossivalerianico normale. Infatti per aggiunta di acido cloridrico concentrato si scinde tosto in cloruro ammonico e nell'ossiacido cercato.

L'aggiunta dell'acido cloridrico deve farsi cautamente perchè la reazione è molto violenta.

Completai la saponificazione diluendo con acqua e facendo bollire a a ricadere per due ore circa. Indi estrassi l'ossiacido mediante successivi trattamenti con etere. L'estratto eterico, liberato dall'etere, è un sciroppo alquanto colorato, di reazione fortemente acida, che mantenuto anche per lungo tempo nell'essiccatore non dà luogo ad alcuna cristallizzazione. Ma facendo il sale di zinco, e cioè saturando il sciroppo con potassa o soda, precipitando con solfato di zinco all'ebollizione e decomponendo in seguito il sale di zinco puro con acido solforico, ottenni un liquido che concentrato dapprima a de-

bole calore e da ultimo su acido solforico, si rapprese in una massa cristallina, formata da tante lamine sottili trasparenti che costituiscono l'ossiacido cercato.

Quest'acido si presenta sotto forma di lamine larghe e sottili, fusibili a 31° , eminentemente igroscopiche, facilmente solubili nell'alcool e nell'etere, che sublimano, con cauto riscaldamento, verso 70° . Onde meglio caratterizzarlo ne ho studiato i sali di zinco, di calcio, di cadmio e d'argento, ed inoltre l'etere etilico: sostanze che ora descrivo.

Il *sale di zinco* è il più caratteristico di questo acido. Si ottiene facilmente precipitando a caldo la soluzione di un sale alcalino dell'acido con solfato di zinco, sotto forma d'un precipitato amorfo che dopo alcun tempo assume aspetto cristallino. Da una soluzione satura bollente, si deposita per raffreddamento, lentamente, sotto forma di lunghi aghi splendenti, riuniti a fiocchi. Questi aghi, essiccati all'aria, contengono due molecole di acqua di cristallizzazione, e posti nell'essiccatore sfioriscono, perdendo le due molecole d'acqua. Altrettanto fanno col riscaldamento a 100° . Ed il sale, privato nell'uno o nell'altro modo dell'acqua di cristallizzazione la riprende completamente riportandolo all'aria.

La determinazione dell'acqua di cristallizzazione ha dato questi risultati:

Gr. 0,8224 di sale hanno perduto 0,090 di acqua, ciò che dà

Acqua $\%$ 10,94

La formola $(C_5H_9O_3)_2Zn \cdot 2H_2O$ richiede:

10,75 $\%$ di acqua.

La determinazione dello zinco, fatta con carbonato sodico all'ebollizione, ha dato i risultati seguenti:

Da gr. 0,7478 di sale anidro si ebbero gr. 0,2080 di ZnO pari a Zn gr. 0,1629, ciò che corrisponde a

Zn $\%$ 21,65

La quantità teorica secondo $(C_5H_9O_3)_2Zn$ è

Zn $\%$ 21,73.

Questo sale è poco solubile nell'acqua, tanto fredda che calda, alquanto più solubile nell'alcool, specialmente caldo. Rispetto alla solubilità nell'acqua ho ottenuto i seguenti risultati:

Gr. 12,0040 di soluzione satura a 15° contengono gr. 0,0878

di sale anidro ; perciò 100 di acqua a 15° sciolgono gr. 0,736 di sale anidro.

Gr. 10,7900 di soluzione satura a 100° contengono 0,1080 di sale secco ; quindi 100 di acqua a 100° sciolgono 1,011 di sale anidro.

Il *sale calcico*, ottenuto con acido e carbonato di calcio, è un sale ben cristallizzabile sotto forma di piccoli aghi bianchi riuniti a stelle. Essiccato all'aria è completamente anidro. Ho eseguita la determinazione del calcio calcinando fortemente una porzione di sale, ed ho ottenuto:

Gr. 0,1053 di CaO da gr. 0,5220 di sale ; il che corrisponde a gr. 0,0753 di Ca, cioè:

Ca % 14,42

La formola $(C_5H_9O_3)_2Ca$, richiede Ca % 14,59.

È discretamente solubile nell'acqua , e per la stessa quantità tanto a caldo quanto a freddo.

Gr. 8,5120 di soluzione satura a 15° contengono gr. 0,2930 di sale, perciò 100 di acqua a 15°, sciolgono 3,56 di sale.

Gr. 10,9970 di soluzione satura a 100° contengono gr. 0,3820 di sale, quindi 100 d'acqua a 100° sciolgono 3,600 di sale.

Nell'alcool è alquanto meno solubile.

Il *sale di cadmio*, ottenuto con acido e carbonato di cadmio , oppure precipitando una soluzione di un sale alcalino dell'acido con solfato di cadmio, cristallizza dall'acqua sotto forma di piccoli prismi lucenti, che essiccati all'aria sono anidri. La determinazione del cadmio, fatta precipitando il sale all'ebollizione con carbonato potassico, e indi calcinando il carbonato risultante, ha fornito questi risultati :

Da 0,524 di sale, ho ottenuto gr. 0,1933 di CdO, cioè: gr. 0,1692 di Cd, il che dà :

Cd % 32,29

Teoria , secondo la formola $(C_5H_9O_3)_2Cd$, 32,37 % di Cd.

Per la solubilità si avvicina al sale di zinco : 11,6032 di soluzione satura a 15°, diedero gr. 0,0958 di sale , quindi 100 di acqua a 15° sciolgono gr. 0,832 di sale.

Gr. 21,5184 di soluzione satura a 100°, diedero gr. 0,2116 di sale , per conseguenza , 100 di acqua a 100° sciolgono gr. 0,983 di sale.

Nell'alcool è alquanto più solubile.

Il *sale d'argento*, l'ho ottenuto precipitando il sale ammonico dell'acido con nitrato d'argento. È facilmente solubile nell'acqua calda, poco nella fredda, e da una soluzione concentrata bollente cristallizza sotto forma di piccoli prismi bianchi e splendenti. Alla luce e col riscaldamento si annerisce lentamente.

Etere etilico. Ho ottenuto quest'etere trattando il sale d'argento con ioduro di etile, entro pallone unito a refrigerante a ricadere. La reazione è energica ed accompagnata da notevole svolgimento di calore. In seguito ho estratto l'etere formatosi mediante etere solforico anidro, e indi l'ho liberato dal solvente.

È un liquido limpido, di odore gradevole, più leggero dell'acqua, pochissimo solubile nell'acqua stessa, solubile nell'alcool e nell'etere. Distilla a 190° .

La combustione ha dato questi risultati:

Da gr. 0,2651 di sostanza si ebbero :

Gr. 0,2299 di H_2O

Gr. 0,5574 di CO_2

da cui

H % 9,63

C „ 57,53

Mentre le quantità richieste dalla formola $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$ sono:

H % 9,586

C „ 57,53

Il peso specifico di quest'etere fu trovato

a 0° di 0,9996

„ 15° „ 0,9883

„ 75° „ 0,9310

R. Scuola superiore d'Agricoltura, in Milano. Laboratorio del Professor Körner.

Sulla presunta ricombinazione del gas tonante all'oscuro:

nota di L. RICCIARDI.

Le esperienze di Grove, Iacobi, Poggendorf, Hofmann ed altri, per alcuni fisici e chimici non furono sufficienti a convincerli che l'idrogeno e l'ossigeno non si combinano che nelle note e speciali condizioni.

Il prof. Rossetti (1) in seguito a diverse esperienze, venne alla conclusione che l'idrogeno e l'ossigeno ottenuti coll'elettrolisi, si ricombinavano in presenza dell'acqua dopo che erano stati disciolti in essa.

Secondo Zinno la ricombinazione della miscela tonante sarebbe avvenuta per lo stato nascente dei gas. Infine il prof. O. Silvestri interessandosi dello stesso argomento venne alle conclusioni seguenti:

« 1. La combinazione dei gas non si effettua istantaneamente, ma a poco a poco.

« 2. Varii mesi di tempo (8 a 10) sono necessari perchè abbia luogo la combinazione completa.

« 3. La combinazione non accade per niente se il miscuglio dei due gas è conservato in una boccia *senza l'intervento di uno strato di acqua di due o tre centimetri*.

« 4. L'ossigeno che prima si combina coll'idrogeno è l'ossigeno ozonico di odore caratteristico e capace di colorare in azzurro le carte preparate con salda d'amido e ioduro potassico.

« Abbandonato a sè il miscuglio nelle medesime condizioni *si combina coll'idrogeno anche l'ossigeno ordinario* che non ha più odore penetrante, nè fa comparire colorazione alcuna sulle carte ozonoscopiche (2) ».

In seguito a siffatti risultati il prof. Giovanni Luvini si decise a ripetere le esperienze fatte dai sunnominati professori, ed i risultati pubblicati negli Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, vol. VII e VIII, lo indussero a trarne le seguenti con-

(1) Atti della Società Italiana di Scienze Naturali V. XII, p. 714.

(2) Giornale del Gabinetto Letterario dell'Accademia Gioenia 1868, Nuova Serie V. 1, dispensa 1 e 2, p. 51—« Sulla ricombinazione spontanea, lenta e completa dei gas che provengono dalla elettrolisi dell'acqua.

clusioni in opposizione alle precedenti e che riporto testualmente :

« 1. Che la disparizione del gas tonante, osservata dai professori Silvestri e Rossetti, non succede per ispontanea ricomposizione dei due gas. Infatti se ciò fosse, dovrebbe il fenomeno in identiche circostanze costantemente riprodursi, ed una volta cominciata la ricomposizione, non vi sarebbe più ragione perch' essa si sospendesse, e la medesima dovrebbe manifestarsi ne' miei vasi chiusi, ad U, come in quelli del prof. Rossetti, tanto più se fossero vere le ragioni portate dai lodati professori e dal sig. prof. Zinno. Quindi cadono anche, e riescono senza fondamento tutti i ragionamenti di questi signori.

« 2. Che l'assorbimento e la diffusione sono in molti casi la vera causa della perdita dei gas.

« 3. Che principalmente in presenza della gomma, l'ossidazione di questa è sufficiente a dar ragione del fenomeno.

« 4. Possono in alcuni rari casi concorrere le azioni elettriche di coppie estremamente piccole, dovute ad impurità sul vetro, specialmente in contatto dell'acqua o del mercurio.

La questione in parola, meritevole di tutta l'attenzione, pare però ancora non completamente risolta, tanto più che il prof. Luvini non ha fatto le sue esperienze nelle condizioni identiche a quelle in cui furono fatte quelle del prof. O. Silvestri. Infatti mentre il prof. Luvini si servì di bocce chiuse con tappi di gomma, il prof. Silvestri adoperò delle boccie chiuse con tappi smerigliati.

Credo opportuno il riportare le di lui parole relative al modo come le esperienze furono da esso condotte (1).

« Una boccia a tappo smerigliato, della capacità di 600 centimetri cubi riempita di miscuglio gassoso nell'aprile 1864, e lutato il tappo esternamente con sego, per conservare meglio il gas, fu aperta nel giugno dello stesso anno per introdurre 100 c.c. del gas in un eudiometro. Il volume gassoso tolto fu sostituito in questa operazione da un volume eguale di acqua. La boccia conservata in un armadio di legno, *all'oscuro* (se si eccettui la poca influenza della luce che riceveva nell'occasione di aprire e chiudere di tanto in tanto l'armadio stesso), nel maggio 1865, cioè, undici mesi dopo, aperta al disotto dell'acqua ordinaria, questa vi penetrò a furia e la riempì completamente senza lasciarvi altro che un piccolo

(1) O. Silvestri—Giornale citato, p. 53.

residuo gassoso rappresentante la quantità di aria che erasi sviluppata dall'acqua nel riempire il *vuoto*.

« Nella stessa boccia di 600 c.c. fu di nuovo introdotto nello stesso mese di maggio il miscuglio gassoso proveniente dalla decomposizione dell'acqua, e fu poscia abbandonato a sè, nelle stesse condizioni, con uno strato d'acqua in fondo alla boccia. Dopo 8 mesi la boccia era del pari vuota, tanto che *aperta sotto l'acqua venne riempita con violenza dal liquido*: solo ebbi al solito a notare un piccolo volume di materia gassosa proveniente dall'aria sviluppatasi, sotto l'influenza del vuoto, dall'acqua che non era stata in precedenza bollita.

Io ho creduto quindi non privo d'interesse il ritornare sopra tali ricerche mettendomi specialmente nelle condizioni stesse delle esperienze del prof. Silvestri e sono arrivato a dei risultati affatto opposti.

Il giorno 3 ottobre 1882 preparai 9 boccie piene della miscela tonante ottenuta coll'elettrolisi. Delle 9 bocce sei erano state previamente riempite d'acqua bollita e le altre tre di mercurio: in tre delle sei vennero lasciati pochi c.c. di acqua e lutati i tappi smerigliati con sego, nelle altre tre lasciai soltanto alcuni c.c. di acqua, ma i tappi smerigliati non vennero lutati.

Delle 9 boccie così preparate tre vennero conservate nell'armadio del mio studio *all'oscuro*; tre alla luce diffusa, e le altre esposte alla luce *del sole*.

Durante l'inverno le boccie funzionarono come tanti termometri ad aria, in quelle lutate il sego fu spinto nell'inverno anche verso il di dentro.

Dopo un'anno e qualche giorno (12 ottobre 1883), vennero aperte le boccie sott'acqua e sotto il mercurio, ma, *senza* alcuna mia sorpresa, nè l'acqua nè tampoco il mercurio vi penetrò. Allora avvicinai una delle boccie alla fiamma di un becco a gas, e si determinò la solita detonazione; in un'altra boccia di quelle lutate introdussi del pirogallato potassico ed agitandola chiusa sotto l'acqua, quando levai il tappo questa vi penetrò. Infine la miscela gassosa contenuta nella terza boccia lutata venne travasata in un eudiometro di Mitscherlich e fatta scoccare la scintilla si determinò la combinazione, rimanendo nell'apparecchio qualche c.c. di gas idrogeno incombinato, dipendente forse dalla diversa solubilità dei due gas nell'acqua, o dalla piccola quantità di ossigeno ozonificato.

Le mie ricerche adunque danno dei risultati affatti opposti a

a quelli di coloro che ammisero la spontanea combinazione dell'ossigeno coll'idrogeno senza innalzamento di temperatura e col solo concorso della *oscurità* (?).

Catania—Gennaro 1884.

Contributo allo studio dell'eterificazione per doppia decomposizione;

di G. BERTONI ed F. TRUFFI

I fatti inattesi sull'eterificazione per doppia decomposizione, da uno di noi (1) previsti e confermati da ricerche sperimentali, ci indussero a preparare con tale metodo gli altri due eteri nitrosi, il propilico ed il butilico, reputando opportuno di completare innanzi tutto il gruppo dei nitriti alcoolici, prima di estendere lo stesso studio ad altre serie di eteri; tanto più che per i lavori in corso occorreva di procurarci una discreta quantità dei diversi nitriti alcoolici.

Riferendoci per ciò che riguarda la letteratura dell'argomento, il punto di vista teorico e lo scopo di questa Memoria a quanto fu esposto nella prima pubblicazione, esponiamo qui semplicemente i nuovi risultati quali ce li fornì l'esperienza. Premettiamo solo che, conformemente al principio ammesso (loc. cit.), egli è facile immaginarsi che l'eterificazione per doppia decomposizione sarà, per il caso dei due alcool in questione, più limitata di quella dell'alcool etilico, avvegnachè i punti di ebollizione, tanto degli alcool propilico e butilico che dei loro nitriti ingenerantisi, sono molto prossimi tra loro, e quindi più facile si stabilirà quella serie di reazioni secondarie di decomposizioni e ricomposizioni, che sempre succedonsi nell'eterificazione, dipendenti sia dalla temperatura che dalla natura dei diversi composti contemporaneamente presenti.

Gli alcool da noi prescelti furono: il propilico normale (boll. a 97°) e l'isobutilico (boll. a 107°), ambedue ce li procurammo appositamente puri ed anidri.

Il nitrito d'amile venne preparato da quelle qualità di alcool

(1) G. Bertoni, *Contributo allo studio dell'eterificazione per doppia decomposizione* (*Gazz. chim.* 1882).

amilico di fermentazione (miscela di isobutilcarbinolo ed etilmetil-etilico) che bolle tra 128-132°, previa agitazione con acqua acidula e lavature reiterate, avanti di trasformarlo in nitrito coll'acido nitroso.

Preparazione del nitrito propilico. — In un matraccio della capacità di 400 c. c. circa si versarono le quantità, richieste dai loro pesi molecolari, di nitrito d'amile ed alcool propilico, indi si adattò subito al collo del matraccio un deflemmatore a 4 bolle munito di un buon termometro, il cui tubo a sviluppo metteva in un refrigerante, all'estremità libera del quale si applicò un recipiente collettore che, durante la reazione, venne immerso nel ghiaccio. Riscaldando gradatamente il matraccio contenente il miscuglio e raccogliendo solo quanto distillava sotto i 64° c., si ottenne un liquido che, essiccato con nitrato di calcio fuso di recente e sottoposto a ripetute distillazioni frazionate, ci fornì per ultimo un liquido, avente un punto di ebollizione costante verso i 57°, di un colore giallognolo, mobilissimo, dotato di un odore etereo grato e che, acceso, bruciava con la fiamma pallida caratteristica dei nitriti alcoolici. In una parola detto liquido aveva tutti i caratteri fisici del nitrito propilico.

Ad avvalorare sempre più la la certezza che il prodotto ottenuto altro non fosse che nitrito propilico, lo trasformammo di nuovo in alcool propilico mediante trattamento con alcool metilico, come fu indicato nella nota citata sopra. I seguenti numeri chiariranno l'andamento della reazione.

Si impiegarono:

Gr. 117 di nitrito d'amile;

Gr. 60 di alcool propilico.

Operando secondo fu detto si ottennero:

Gr. 46 di nitrito propilico.

Di questo se ne trattarono:

Gr. 22 (di nitrito propilico) con

Gr. 8 di alcool metilico.

Dopo cessato lo sviluppo del gas nitrito di metile, si pesò il residuo rimasto nel palloncino, e si trovò essere di:

Gr. 14; aveva l'aspetto di un liquido debolmente paglierino, ma che divenne incolore perfettamente, e fu riconosciuto ai suoi caratteri per alcool propilico puro. Teoricamente si dovevano ottenere gr. 14,7 di detto alcool.

Da questi dati numerici si ricava che la nitrificazione (1) dell'alcool propilico fu del 51,6 per 100. La preparazione adunque del nitrito propilico mediante questo metodo è ancora conveniente, essendochè in pratica l'eterificazione diretta dell'alcool con acido nitroso non dà migliori risultati.

Preparazione del nitrito isobutilico. ^L— Si seguì lo stesso modo di procedere dato per il nitrito propilico. Eccone i risultati.

Si impiegarono:

Gr. 117 di nitrito d'amile:

Gr. 74 di alcool isobutilico.

Frazionando ripetutamente i prodotti della distillazione si ricavarono:

Gr. 39 di un liquido bollente tra 66-67° di color giallo, dotato di un odore non spiacevole, ma che però produceva facilmente mal di capo, che aveva insomma i caratteri distinti del nitrito butilico.

Per stabilirne l'identità eseguimmo, come si fece per il nitrito propilico, la sua trasformazione in alcool butilico (iso) per doppia decomposizione coll'alcool metilico, nel modo seguente:

Gr. 39 di nitrito isobutilico vennero trattati (secondo le norme dovute) con

Gr. 12 di alcool metilico.

Finito lo sviluppo gassoso del nitrito metilico, si trovò che il residuo rimasto nel palloncino era di:

Gr. 26,5 che ridistillato passò quasi completamente a 107°, e per conseguenza non era altro che alcool isobutilico. Teoricamente si dovevano ottenere gr. 27,9 di detto alcool. La differenza in meno dipende naturalmente dalla difficoltà grande di poter regolare l'efflusso del gas nitrito metilico, il quale per conseguenza trascina seco un po' d'alcool.

La nitrificazione dell'alcool isobutilico fu secondo queste cifre del 37,8 p. 100.

Queste ricerche, parecchie volte ripetute, diedero sempre identici risultati. Ci spiace che per mancanza di mezzi non potemmo istituire le stesse prove sugli altri alcool della serie, cioè sull'isopropilico, sul butilico normale e terziario. Un saggio fatto coll'alcool allilico ci diede pure risultati soddisfacenti (2).

(1) Per *nitrificazione* di un alcool intendiamo *l'eterificazione per doppia decomposizione tra un alcool ed un nitrito alcoolico*.

(2) Speriamo ottenere migliori risultati impiegando come eterificante

Dai dati fornitici dall'esperienza vediamo ora se è possibile far qualche riflessione per trarne qualche utile relazione teoretica che possa servirci di guida negli ulteriori studi su questo soggetto. Trascriviamo pertanto metodicamente in colonna i limiti della nitrificazione per doppia decomposizione posseduti dai singoli alcool da noi sperimentati. Parliamo dal primo alcool nitrificato, il metilico, ed ammettiamo, per le ragioni ed i fatti esposti nella nota del Bertoni citata, che si eterifichi completamente per doppia decomposizione col nitrito d'amile, allora si ha il seguente prospetto:

*Limite della nitrificazione per doppia decomposizione,
osservato dall'esperienza.*

Alcool metilico	100 ossia totale (1)
» etilico	85 (2)
» propilico normale	52
» isobutilico	37.

Si scorge subito che il limite della nitrificazione diminuisce coll'aumentare della grandezza molecolare degli alcool, e quindi col crescere del loro punto di ebollizione, anche si nota che questo fenomeno non è capriccioso (3) come fin qui si riteneva, ma succede regolarmente dietro regole determinate che hanno molta analogia colle relazioni che esistono e si ripetono, molte volte sotto forme disparatissime, tra i membri delle diverse serie omologhe delle sostanze organiche.

Per meglio afferrare questo concetto basterà mettere a confronto i numeri suindicati. Il limite della nitrificazione dell'alcool metilico è ammesso = 100, quello dell'etilico fu trovato = 85, la differenza tra questi due numeri è di 15. Confrontiamo ora i limiti degli alcool propilico e butilico, ed anche qui troveremo che la differenza che passa tra di loro è espressa ancora dal numero

il nitrito ottilico normale ed il trinitrito di glicerina. Estendendo questo processo ai nitriti d'etile, butilene, amilene, si potrà avere un mezzo diagnostico per decidere se debbono ritenersi simili composti per eteri nitrosi, piuttosto che nitroderivati.

(1) La difficoltà di poter raccogliere tutto il nitrito di metile, a motivo del suo punto di ebollizione molto basso (— 13), fa sì che sperimentalmente il limite è solo tra 95-96, però se si tien calcolo che nel matraccio resta solo l'alcool amilico, si può senza tema d'errare ritenerla totale — Vedasi la nota citata.

(2) Per errore di stampa nella prima Memoria vi è 87 invece di 85.

(3) C. Friedel et J. M. Crafts, *Bulletin de la Soc. Chimique*, 1863-64.

15. Solo fra l'alcool etilico e propilico questa differenza sale fino a 33; però se noi teniamo calcolo delle difficoltà tecniche quasi insormontabili per separare tutto il nitrito propilico dal miscuglio col quale è commisto, possiamo per un momento ritenere che il limite della nitrificazione per doppia decomposizione dell'alcool propilico sia più elevato, portiamolo ad esempio fino a 55, allora si vedrà che la differenza tra i limiti degli alcool etilico e propilico è di 30, ossia 2×15 . Applicando le stesse considerazioni al nitrito isobutilico e fissando *a priori* il suo limite a 40, allora riusciamo ad avere un secondo prospetto coi limiti corretti dalla teoria in cui le anomalie scompaiono:

Limite teorico della nitrificazione per doppia decomposizione.

Alcool metilico	100	$\begin{array}{l} > \text{differenza} = 15 \\ > \text{ } = 30 = 2 \times 15 \\ > \text{ } = 15 \end{array}$
• etilico	85	
• propilico normale	55	
• butilico	40	

Si può quindi formulare la seguente regola:

La capacità degli alcool (della serie etilica) a nitrificarsi per doppia decomposizione, decresce di un numero costante o di un suo multiplo, mano mano che aumentano i gruppi CH_2 nella molecola. Questa costante è espressa dal n. 15 (1), infatti l'alcool etilico differisce dal metilico per CH_2 in più, e la differenza è appunto di 15, l'alcool propilico differisce dal butilico per CH_2 in meno, e la differenza è ancora di 15. L'eccezione per l'alcool propilico paragonato coll'etilico si può spiegare ammettendo che il primo CH_2 entrante in una molecola produce una tale alterazione nel sistema, per cui la capacità ad eterificarsi decresce del doppio rispetto agli altri alcool. Alieni dal voler dar peso a queste congetture, che, per essere risolte, richieggono dispendio ingente di mezzi e di tempo, ed oltre a ciò indagini più profonde, noi abbiamo esposto le nostre semplici osservazioni, tanto perchè empiricamente possono avere qualche interesse.

Del resto simili anomalie (per usare la voce comune) sono frequenti in tutte le serie omologhe delle sostanze organiche, e credesi siano dipendenti dal numero e dalla posizione speciale che occupano i diversi gruppi nella molecola. Per citare un esempio,

(1) La differenza costante espressa da 15 è molto vicina al peso del gruppo $\text{CH}_2 = 14$. Se vi sia relazione non abbiamo ancora fatti per affermarlo.

si sa che il punto di ebollizione di un alcool differisce sempre di circa 16° da quello del suo omologo, ma è anche noto che la differenza nei punti di ebollizione, tra l'alcool metilico ed etilico, è di soli 11° .

Nell'istesso nostro campo degli eteri nitrosi possiamo rilevare simili raffronti numerici. Così abbiamo osservato che ogni alcool nel trasformarsi nell'etere nitroso corrispondente, abbassa il proprio punto di ebollizione costantemente di 40° c. o di un multiplo o sottomultiplo di questo numero.

Alcooli	Amilico primario normale	Amilico di fermentazione	Butilico normale primario	Isobutilico	Propilico normale	Isopropilico	Etilico	Metilico
Punti di ebollizione degli alcooli . .	137°	132°	116°	107°	97°	$84,6^\circ$	78°	67°
Punti di ebollizione dei nitriti . . .	97°	92°	76°	67°	57°	$44,5^\circ$	18°	13°
Differenze . .	40°	40°	40°	40°	40°	$40,1^\circ$	60° ossia $40 + \frac{40}{2}$	80° ossia 2×40

Nell'eterificazione diretta esiste quindi un'anomalia per i nitriti metilico ed etilico nel loro punto di ebollizione, nella eterificazione per doppia decomposizione l'anomalia si riscontra nel limite, ma solo nel nitrito propilico.

Chiudiamo ora questo lavoro con una notizia che ha stretto rapporto coi nitriti alcoolici. Ogni etere nitroso ed in modo più spiccato l'amilico e l'alilico lasciati diffondere lentamente nell'acido solforico monoidrato ed a -10° , oppure in un miscuglio di detto acido e glicerina, non si scompongono menomamente, tantochè dopo alcuni giorni la massa può venir agitata od anche portata all'ebollizione senza che si sviluppino i vapori rutilanti. Diluendo allora con acqua, per separare lo strato insolubile dalla soluzione acida, sbattendo questa con etere, separandolo con robinetto, e poscia distillando il liquido acido con vapore surriscaldato, ed infine

alcalinizzando con soda e di nuovo distillando con una corrente di vapore, si può raccogliere nel recipiente collettore, ove vi sia acido cloridrico, una discreta quantità di una base organica che esaminata fu riconosciuta appartenere alla serie piridinica. Lo studio è già bene inoltrato, tanto che speriamo anche di ciò dare presto la relazione (1).

13 settembre 1883. Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pavia.

**Sulla nuova critica dello studio cristallografico
del tartronato manganoso;**

di R. PANEBIANCO.

Il Prof. Arzruni (2) a proposito della mia critica sulla forma cristallina del tartronato manganoso ecc (3) dice:

1. che essa è appena più corretta del lavoro criticato.
2. che non si dovevano calcolare gli angoli dalle costanti ottenute per calcolo dall'autore, ma queste da quelli: e ciò per dimostrare l'erroneità d'esse.
3. che mi è sfuggito un vizio capitale: la mancanza dei dati del piano su cui fu osservata la direzione d'estinzione.

Il primo è apprezzamento generale, e per quanto lo possa ambire favorevole, è d'altronde evidente, che non ho ragione d'occuparmene se sfavorevole.

Il secondo insegnamento che egli gentilmente mi dà, io lo accetterei ringraziando, se però non fosse perfettamente insussistente. Gli angoli dati (io l'ho detto) non erano in numero sufficiente per calcolare completamente le costanti d'un cristallo triclino, e d'altronde, a che prò fare un calcolo, relativamente lungo, quando con l'operazione inversa, senza sciupare il mio tempo, poteva mostrare il completo disaccordo degli angoli che avrebbero dovuto essere perfettamente concordanti? L'operazione inversa da me fatta, (sa benissimo il Prof. Arzruni) è la prova dell'esattezza dei calcoli;

(1) Il concetto teoretico preso come punto di partenza in questo lavoro, come anche i risultati ottenuti non hanno nulla di simile coi lavori di Chipman e Smith sul nitrato d'amile e con quelli recenti di Oebner de Coninck sul nitrito d'amile.

(2) Zeitschr. f. Krystall. T. VIII p. 311.

(3) Gazz. Chim. it, 1882 pag. 183.

che solo si trascura in quei casi in cui, per la facilità dell'operazione, si crede improbabile un errore.

In quanto alla terza grave accusa, se il Prof. Arzruni vorrà avere la bontà di leggere *con attenzione* la mia critica, troverà in principio della *linea 16* quello che egli ha creduto che mi sia sfuggito.

È poichè è piaciuto al detto professore di riecriticare il lavoro in discorso, prima di por fine, sarebbe da domandargli perchè dichiara meraviglioso il rapporto dei parametri che io ho detto semplicemente errato?

Se il critico avesse ben posto mente che $58,5:47:42$ equivale a $1,24... : 1 : 0,89...$ non avrebbe aggiunto sillaba a quello che ho detto io. Il rapporto dato è senza dubbio inusitato, ma l'autore era nel suo pieno dritto, quantunque sarebbe stato meglio che egli si fosse conformato all'uso comune; avrebbe, se non altro, evitato una novella critica.

Dal gabinetto di Mineralogia dell'Università di Padova.

Sullo zolfo delle fumarole di Montecito nell'Isola d'Ischia,

nota DI A. OGIALORO

Facendo lo studio delle emanazioni gassose dell'isola d'Ischia, fin dal 28 agosto dell'anno passato, mi era occorso osservare che assieme ai molti cristallini di zolfo trimetrico che si trovano nelle fumarole di Montecito, presso Casamicciola, si rinveniva qualche prismetto, all'apparenza molto simile ai cristalli monoclini. Non essendomi sfuggita la grande importanza del fatto, nelle peregrinazioni successive ho fatto le più minuziose ricerche, e proprio l'altro jeri, nella stessa località di Montecito, scavando nella roccia, mi fu dato trovare magnifici prismi di zolfo, poco colorati, trasparentissimi, assai sottili, ma qualcuno lungo fino a cinque millimetri. Alcuni di questi prismi furono da me portati al mio amico prof. Eugenio Scacchi per le determinazioni cristallografiche.

Se, come suppongo, i cristallini sono veramente di zolfo prismatico, io non credo che questo fatto potrà essere isolato; ma è invece assai probabile che un esame più attento ne farà rinvenire

in quelle località che si trovano press'a poco nelle condizioni delle fumarole di Montecito. Io non trascurerò di ricercare.

Istituto chimico dell'Università di Napoli, 20 gennaio 1884.

Sopra alcuni derivati dell'imide succinica

Memoria di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER;

1. Imide bicloromaleica

In una memoria (1) presentata a questa Accademia nella scorsa estate, abbiamo descritto una serie di reazioni, che permettono di trasformare la pirocolla, ossia l'anidride dell'acido carbopirrolico, nell'imide dell'acido bicloromaleico.

Quest'ultima sostanza può pure ottenersi, trattando l'imide succinica con cloro. Noi abbiamo perciò continuato lo studio di alcuni derivati di questa sostanza e pubblichiamo qui sotto i risultati ottenuti, acciò che possano servire di complemento alla Memoria suaccennata.

Avendo avuto occasione di preparare considerevoli quantità di imide bicloromaleica, abbiamo trovato, che per avere migliori rendimenti, giova di non trattare col cloro più di 25 gr. di succinimide per volta; operando poi nella maniera da noi descritta si ottengono 15 gr. di imide bicloromaleica pura, che corrispondono al 52 % della sostanza impiegata.

Lasciando svaporare spontaneamente e lentamente una soluzione alcoolica di bicloromaleinimide si ottengono dei cristalli bene sviluppati, che furono studiati dall'Ing. sig. G. La Valle, il quale ebbe la gentilezza di comunicarci i risultati delle sue misure.

(1) Vedi la nostra Memoria « Studi sui composti della serie del pirolo. I derivati della pirocolla. (Memorie della classe di scienze fisiche matematiche e naturali. III Serie; Vol. XV; ferie accademiche 1882-1883. e Gazz. Chim. Ital. XIII, 413.

- « Sistema cristallino; Trimetrico
- « $a : b : c = 0.99224 : 1 : 1,59336$.
- « Forme osservate: (001) (010) (100) (334) (111)
- « Combinazioni: idem.
- « Angoli calcolati misurati
- « $334 : \bar{3}34$ « $75^{\circ}24'$
- « $334 : 001$ « $59^{\circ}29'$
- « $334 : 010$ $52^{\circ}38'34''$ $52^{\circ}23'$
- « $001 : 111$ $66^{\circ}9'$ $66^{\circ}19'$
- « Sfaldatura facile e mediocre parallela a (001),
- « su tal faccia (001) si osserva la figura d'interferenza
- « biasse ad angolo degli assi ottici piccolissimo tanto che
- « differisce pochissimo da quella dei corpi uniassi. »

2. Azione del pentaclororuro di fosforo sull'imide bicloromaleica.

Nella nostra Memoria già citata, parlando della sintesi del tetracloropirrolo per mezzo della bicloromaleinimide, noi abbiamo accennato che trattando questa sostanza con pentacloruro di fosforo, a temperatura elevata, si ottiene un composto semisolido, il quale dà per riduzione con zinco ed acido acetico il tetracloropirrolo. Noi abbiamo studiato questo composto intermedio, e siamo ora in grado di darne una descrizione completa. :

Si riscaldano in tubi chiusi 4 gr. di bicloromaleinimide con circa 15 gr. di pentacloruro di fosforo, per 20-25 ore, verso i 200° . Il contenuto dei tubi, che è liquido, ad eccezione di un poco di pentacloruro rimasto inalterato, viene versato con precauzione nell'acqua e la soluzione ottenuta, distillata con vapor acqueo. Il liquido che resta indietro è colorato in giallo e contiene, oltre alle sostanze minerali, un po' di materia resinosa, dell'imide bicloromaleica rimasta inalterata e dell'acido bicloromaleico. Il liquido oleoso che passa assieme al vapor acqueo si trasforma per raffreddamento in una massa semisolida, che ha un odore pungente, che ricorda quello della canfora, e che viene separata dall'acqua estraendola con etere. Se si tratta una piccola porzione della materia così ottenuta con poca acqua bollente, la maggior parte ne rimane indisciolta, in forma di un olio pesante, però per raffreddamento si vedono separarsi dalla soluzione acquosa degli aghi lunghi, che furono riconosciuti essere dell'imide bicloromaleica rimasta inal-

terata e trasportata in piccola quantità dal vapor acqueo. Per separare la nuova sostanza dall'imide che l'accompagna, si fa bollire il miscuglio con molta acqua in un apparecchio a ricadere, e si filtra la soluzione un po' raffreddata, dall'olio rimasto indisciolto, col quale si ripete questo trattamento per una seconda ed una terza volta. Per ultimo si distilla ancora una volta la materia così purificata con vapor acqueo, si raccoglie la massa oleosa solidificata sopra un filtro e la si secca sull'acido solforico.

Il composto così ottenuto viene spremuto fra carta, per liberarlo da alcune tracce di una materia, che rimane liquida, e che noi non abbiamo studiato più oltre, e siccome è deliquescente nei solventi ordinarii, lo si purifica distillandolo a pressione ridotta.

Esso passa costantemente a 143° - 144° . ad una pressione di circa 20 mm. Il nuovo corpo così ottenuto forma una massa bianca e opalina, molle come la cera che fonde a 70° - 73° .

Esso ha la formola



alla quale corrisponde la seguente determinazione di cloro:

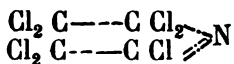
Gr. 0,2344 di sostanza diedero gr. 0,7593 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$
Cl	80,12	80,03

Il percloruro ottenuto nel modo descritto dalla imide bicloro-maleica è solubilissimo nell'alcool, etere ed acido acetico glaciale ed è quasi insolubile nell'acqua anche bollente.

Bollito con potassa non si scioglie, nè sviluppa ammoniaca, resiste del pari all'azione dell'acido acetico diluito senza trasformarsi nell'imide da cui deriva. L'acido acetico diluito e polvere di zinco, come pure l'acido cloridrico e zinco lo trasformano facilmente in *tetrachloropirrola*. Se viene distillato a pressione ordinaria passa costantemente a 261° a 754 mm; scomponendosi in piccolissima parte con sviluppo di cloro; il distillato resta lievemente colorato in giallo. Noi crediamo che questo corpo abbia la seguente costituzione.



che a nostro avviso spiega sufficientemente il suo comportamento.

Crediamo inoltre che non sia del tutto privo d'interesse, di ricordare che esso somiglia moltissimo, per le sue proprietà chimiche ed in parte anche fisiche, al percloruro di percloropirocolla

da noi descritto nella Memoria citata, come si rileva anche comparando le formole di questi due percloruri:

C_4Cl_7N	$C_4Cl_7(CO)N.[C_{10}Cl_{14}N_2O_2]$
Percloruro ottenuto dalla biclormaleinimide.	Percloruro di percloropirocolla

3. Azione dell'idrogeno nascente sul percloruro C_4Cl_7N e sul tetracloropirrolo.

Come si è detto più sopra il composto C_4Cl_7N viene facilmente trasformato dall'idrogeno nascente in tetracloropirrolo. Noi abbiamo tentato di eliminare il cloro da quest'ultima sostanza e di trasformarla in pirrolo; abbenchè le nostre esperienze non ci abbiano dato finora il risultato desiderato, pure crediamo utile di accennarle brevemente. Se si tratta il tetracloropirrolo in soluzione alcalina, o in soluzione di acido acetico con amalgama di sodio, oppure se lo si fa bollire con potassa della solita concentrazione e con polvere di zinco non avviene nessuna reazione degna di esser notata. Per intaccare il tetracloropirrolo bisogna adoperare una soluzione di potassa bollente quasi satura a caldo e polvere di zinco. Si nota allora uno sviluppo d'ammoniaca e si vede separarsi dal liquido acquoso uno strato di un liquido oleoso più leggiero. I vapori di questo hanno l'odore caratteristico del pirrolo ed arrossano vivamente una scheggia d'abete bagnata d'acido cloridrico. Dopo circa 8 ore di ebollizione, durante la quale si ha cura di aggiungere nuove quantità di zinco, man mano che questo si va sciogliendo nella potassa, si interrompe l'operazione, si diluisce con acqua e si distilla con vapore.

Passa un olio, che separato dall'acqua per mezzo dell'etere, e seccato, ha quasi tutte le proprietà caratteristiche del pirrolo, esso è però più denso dell'acqua e contiene ancora del cloro. Il composto così ottenuto è oltremodo instabile, e non ci fu possibile di distillarlo, anche a pressione ridotta, senza che al più lieve riscaldamento si decomponesse totalmente con sviluppo d'acido cloridrico. Noi non dubitiamo che questa sostanza sia un derivato del pirrolo meno clorurato del tetraclorocomposto.

Trattando il percloruro C_4Cl_7N con acido iodidrico e fosforo si ottiene una materia resinosa rosso-bruna, che probabilmente non è altro che il « rosso di pirrolo ».

4. Azione del bromo sull'imide succinica.

Kisielinski (1) ottenne, facendo agire il bromo sull'imide succinica, l'imide monobromofumarica ed un corpo fusibile a 225° da lui riguardato come un *imide bibromosuccinica*. Avendo noi ottenuto per azione del cloro sulla succinimide l'imide bicloromaleica (2) oltre ad un imide monoclorofumarica, abbiamo creduto necessario di preparare di nuovo il composto descritto da Kisielinski, tanto più che egli si limitò a determinarne il bromo e l'azoto, e non il carbonio e l'idrogeno, mentre in questo caso quest'ultimo è il solo che possa servire a decidere la questione. I risultati delle nostre esperienze, che esponiamo qui sotto, hanno confermato i nostri dubbii, ed il composto preparato da Kisielinski fusibile a 225° , non è altro che *l'imide bibromomaleica*.

Per ottenere questa sostanza non è necessario di riscaldare l'imide succinica con bromo in tubi chiusi; noi abbiamo operato nel seguente modo: si fa gocciolare, per mezzo di un piccolo imbuto a robinetto la quantità calcolata di bromo (25 gr.), sull'imide succinica (10 gr.) riscaldata in un palloncino a circa 160° , in un bagno ad olio. Si sviluppano subito vapori di acido bromidrico e nel periodo di circa un'ora l'operazione è terminata. Se si aggiunge lentamente il bromo, i vapori di questo non vengono trascinati dall'acido bromidrico che si va man mano svolgendo. Il contenuto del pallone, dopo il raffreddamento, è formato da una massa cristallina bruna oltre ad un poco di materia sublimata alle pareti. Si digerisce la massa polverizzata, per alcune ore, con circa mezzo litro d'acqua, si filtra e si lava ripetutamente. Il residuo insolubile fu fatto cristallizzare alcune volte dall'alcool bollente, aggiungendo carbone animale, e si ottenne così allo stato di perfetta purezza. Da 10 gr. di succinimide se ne hanno 6 di questa sostanza.

La seguente analisi dimostra che il corpo in questione ha realmente la composizione

dell'imide bibromomaleica ($C_4Br_2O_2NH$):

Gr. 0,9296 di materia dettero gr. 0,6416 di CO_2 e gr. 0,0430 di OH_2 .

(1) Sitzungsber. der Wiener Akademie d. Wissenschaften 74; II Abth, 561.

(2) Vedi più sopra e la nostra Memoria già citata.

In 100 parti:

	trovato da C. e S.	trovato da Kisielinski	calcolato per $C_4Br_2O_2.NH$	calcolato per $C_4Br_2H_2O_2.NH$
C	18,81	—	18,82	18,68
H	0,51	—	0,39	1,17
Br	—	62,2	62,74	62,26
N.	—	5,4	5,49	5,45

La bibromomaleinimide forma dei cristalli lievemente colorati in giallo, fusibili a 225° , ed ha tutte le proprietà descritte da Kisielinski. È facilmente solubile nell'etere e nell'alcool bollente, dal quale si separa per raffreddamento. Nell'acqua fredda è insolubile ed anche in quella bollente non si scioglie che in piccola quantità.

Lasciando svaporare lentamente una soluzione alcoolica di questa sostanza si ottengono dei cristalli bene sviluppati che si possono pure produrre facilmente impiegando l'acetone invece dell'alcool. L'Ing. sig. G. La Valle che volle studiarli cristallograficamente ci comunica quanto segue:

• Sistema cristallino: Monoclino

• $a : b : c = 1,434208 : 1 : 0,964913$

• $\gamma = 119^\circ 59'$

• forme osservate: (100) (001) (110) ($\bar{1}\bar{1}1$)

Combinazioni : (100) (001) (110) ($\bar{1}\bar{1}1$), (100) (110) ($\bar{1}\bar{1}1$).

• Angoli Calcolati Misurati

• $110 : 100$ „ $51^\circ 10'$

• $100 : 001$ „ $60^\circ 1'$

• $001 : \bar{1}\bar{1}1$ „ $56^\circ 55'$

• Angoli Calcolati Misurati

• $110 : 001$ $71^\circ 44' 16''$ $71^\circ 30'$

• $\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}1$ $51^\circ 20' 44''$ $51^\circ 30'$

• Sfaldatura perfetta e facilissima parallela a (001).

• Piano degli assi ottici (010). Bisettrice acuta positiva

• normale alla faccia 001.

• Dispersione inclinata insensibilmente $\rho < \gamma$.

• Fra i cristalli studiati ottenuti dall'acetone si sono trovati dei gemelli ad asse di geminazione normale a (001)''.

La soluzione ottenuta pel trattamento con acqua del prodotto greggio, che fu separata per filtrazione dalla bibromomaleinimide ora descritta, venne agitata con etere, che serve ad estrarre una materia cristallina solubile nell'alcool, cloroformio ed acido acetico

glaciale. Questa sostanza fonde, dopo essere stata purificata mediante una serie di cristallizzazioni e di sublimazioni, a 150° - 151° e corrisponde nelle sue proprietà all'imide monobromofumarica ottenuta da Kisielinski e da lui descritta.

La soluzione acquosa separata dall'estratto etero, che secondo le osservazioni di Kisielinski deve contenere dell'acido fumarico non fu da noi studiata ulteriormente, non avendo le nostre ricerche avuto altro scopo, che quello di stabilire la costituzione della sostanza fusibile a 225° .

5. Azione della potassa sulla bibromomaleinimide.

Noi abbiamo studiato l'azione della potassa sul composto ottenuto per azione del bromo sulla succinimide, nella speranza d'ottenere l'acido bibromomaleico di Kekule' e Hill, per potere così, determinando la costituzione di questa imide bibromurata, togliere gli ultimi dubbii sulla natura dell'imide biclorurata che si forma nella scomposizione della pirocolla, e che noi abbiamo ottenuto trattando la succinamide con cloro.

Si fa bollire l'imide bibromurata fusibile a 225° , con potassa acquosa fino a che cessa lo sviluppo d'ammoniaca, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere il liquido raffreddato. Svaporando l'estratto etero si ottiene un liquido sciropposo che si solidifica dopo qualche tempo e che non è altro che l'acido bibromomaleico ottenuto da Kekule' dall'acido succinico e da Hill dall'acido piromucico. Distillandolo in una corrente di anidride carbonica si ottiene l'anidride corrispondente che venne purificata per sublimazione: essa è solubile nell'etere, alcool e nel solfuro di carbonio e fonde in concordanza con le osservazioni di Hill (1) a 114° - 115° . Diede all'analisi i seguenti risultati.

I. gr. 0,5374 di sostanza diedero gr. 0,3688 di CO_2 e gr. 0,0092 di OH_2 .

II. gr. 0,3036 di sostanza diedero gr. 0,4453 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_3$
	I	II	
C	18,72	—	18,75
H	0,18	—	—
Br.	—	62,41	62,50

(1) Berl. Ber. XIII, 734.

Trattando l'anidride con acqua, si trasforma lentamente nell'acido e lasciando svaporare spontaneamente la soluzione ottenuta si ottengono dei cristalli fusibili a $123-125^{\circ}$, che è il punto di fusione dell'acido bibromomaleico. Hill trovò $120-125^{\circ}$.

Il sale baritico, ottenuto saturando la soluzione acquosa dell'acido con carbonato baritico, cristallizza in concordanza colle osservazioni di Hill con due molecole di acqua di cristallizzazione, che incomincia a perdere stando sull'acido solforico. Forma delle tavole rombiche.

Gr. 0,3576 di questo sale seccato all'aria diede gr. 0,1860 di Ba SO_4 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{Br}_2\text{BaO}_4 + 2 \text{OH}_2$
Ba	30,59	30,79

Il sale argentario ottenuto in forma di piccoli prismi, trattando una soluzione acquosa dell'acido libero con nitrato argentario, è poco solubile nell'acqua e si scompone con forte detonazione se viene riscaldato.

Avendo dunque dimostrato che l'imide bibromurata che si ottiene trattando la succinimide con bromo è l'imide bibromomaleica, crediamo di poter affermare con certezza, che l'imide biclorurata ottenuta dalla pirocolla ed identica a quella preparata per azione del cloro sull'imide succinica, è l'imide bicloromaleica e l'acido, che ne deriva, l'acido bicloromaleico.

Roma. Istituto Chimico. 15 dicembre 1883.

Nuova serie di composti del titanio ;

nota preliminare di AUGUSTO PICCOLI

In un lavoro pubblicato l'anno scorso (1) ho dimostrato che quando all'acido titanico in soluzione solforica si aggiunge dell'acqua ossigenata si ottiene un liquido giallo rosso, il quale non dà la reazione di Barreswill se non dopo che si è raggiunto il rapporto $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2$. Ho tentato allora di stabilire se il titanio fosse realmente ca-

(1) *Gazzetta Chimica*. Vol. XIII, 57.

pace di dare composti ben definiti, superiori alla comune forma limite, oppure se si dovesse ammettere una semplice addizione molecolare; ma i fatti allora noti non bastavano a risolvere questo dubbio e si richiedevano ulteriori esperienze.

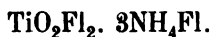
Se si neutralizza con ammoniaca il liquido giallo rosso (contenente acido titanico e acqua ossigenata nel rapporto espresso dalle loro formule) si ottiene una soluzione di un giallo più chiaro, dalla quale il fluoruro *neutro* d'ammonio precipita una polvere cristallina formata di microscopici ottaedri regolari. In certe condizioni particolari si ottengono, oltre gli ottaedri, anche dei cristalli aciculari, finissimi e molto splendenti, che si dispongono spesso intorno ad un punto in forma di raggi.

Questi due composti si possono ottenere per una via affatto diversa e molto più istruttiva. In una prossima comunicazione farò conoscere i risultati delle mie esperienze intorno ai fluosali di titanio corrispondenti al sesquiossido; dirò per ora che quelli ottenuti fin qui hanno una composizione perfettamente analoga ai corrispondenti di ferro ($Ti_2F_{16} \cdot 4KFl$; $Ti_2F_{16} \cdot 4NH_4Fl$; $Ti_2F_{16} \cdot 6NH_4Fl$), e mostrano che il titanio nella forma Ti_2X_6 ha dei punti di contatto con questo elemento, come del resto già si poteva rilevare dall'isomorfismo dei due sesquiossidi e da altri fatti non meno importanti. Il fluosale $Ti_2F_{16} \cdot 6NH_4Fl$ si può ottenere versando a poco a poco la soluzione di sesquicloruro in una soluzione concentrata di fluoruro d'ammonio o, più elegantemente, riducendo col polo negativo della pila il fluotitanato normale sciolto in una soluzione di fluoruro d'ammonio. In qualunque modo si prepari è un precipitato cristallino, di color violetto assai vivace, pochissimo solubile nell'acqua ed affatto insolubile nel fluoruro d'ammonio, che lo separa completamente dalle soluzioni acquose. Se si prende una certa quantità di questo precipitato, si lava prima con acqua, poi con una soluzione concentrata di fluoruro d'ammonio e quindi con una piccola quantità di alcool forte e infine si espone all'aria, ha luogo una trasformazione molto profonda. Dapprima il colore sbiadisce, poi diviene giallo livido e dopo molte ore, quando l'essiccamento è completo, non si vede che un bel giallo intenso. La massa gialla che così si ottiene è completamente solubile nell'acqua e la soluzione, che è d'un bel giallo d'oro, s'altera sensibilmente anche a temperatura ordinaria, sviluppando delle bollicine di gas. Svaporata nel vuoto od all'aria essa dà dei piccoli ottaedri regolari, gialli, trasparenti, molto splendenti e spesso mescolati a degli aghi gialli, sottilissimi. Non si può tentare la separazione meccanica di queste

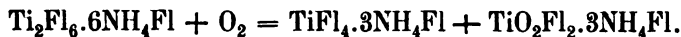
due specie di cristalli, prima perchè sono piccolissimi, poi perchè quasi sempre sono impiantati gli uni sugli altri. Se però si scioglie il tutto nell'acqua e si tratta con fluoruro d'ammonio la soluzione, si ottiene un precipitato, costituito interamente di cristallini ottaedrici. Questo composto ottaedrico insolubile nel fluoruro d'ammonio è solubile assai nell'acqua pura; la soluzione è di color giallo d'oro e acidificata con acido solforico riduce il permanganato svolgendo ossigeno; resa invece alcalina con ammoniaca dà un precipitato fioccoso, giallo chiaro, solubile a freddo nell'acido solforico diluito. Questa soluzione è giallo rossa e riduce il permanganato potassico con svolgimento di ossigeno ed addizionata di fluoridrato potassico si scolora e dà la reazione di Barreswill.

I caratteri analitici di questo composto ottaedrico e il primo modo di preparazione, che abbiamo descritto, ci assicurano che esso contiene dell'ossigeno in quello stato in cui si trova nell'acqua ossigenata.

I cristalli ottaedrici sono anidri e contengono titanio, fluoro, ammonio ed ossigeno; io ho determinato con metodi diretti tutti gli elementi ad eccezione dell'ossigeno che per ora ho soltanto dedotto dalla perdita che il sale subisce quando si riscalda con calce. La formula a cui son giunto è la seguente:



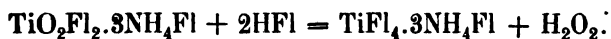
Non v'ha dubbio che questo fluossisale si forma in condizioni assai singolari e mi riservo di studiare più da vicino la trasformazione del sale violetto; per ora dirò solo che, se non erro, è questo il primo esempio di un corpo che da una forma inferiore passa ad una superiore al limite, mentre nel mezzo v'è la forma più stabile cioè la normale, e credo che questo sia anche il primo esempio di un composto che passi il limite e contenga altri elementi elettronegativi all'infuori dell'ossigeno. La reazione che si produce quando il composto violetto si ossida all'aria è forse la seguente:



I cristalli aciculari sono formati da un fluossisale idrato contenente meno fluoruro di ammonio di quello ottaedrico. Aggiungendo cloruro di potassio alla soluzione dei cristalli ottaedrici si ottiene un precipitato cristallino.

Questa nuova serie di fluossisali hanno il loro radicale acido formato da TiO_3 in cui l'atomo di ossigeno è sostituito da 2 di fluoro,

precisamente come i fluossimolibdati e i fluossitungstati hanno il loro radicale acido formato da MO_3 e WO_3 in cui 2 atomi di fluoro sostituiscono 1 atomo d'ossigeno. Ma, sebbene per le loro formule queste serie abbiano tra loro dell'analogia, si allontanano affatto per la costituzione. Basterà rammentare la reazione che il sale ottaedrico dà col permanganato di potassio, reazione che presentano del resto i perossidi che superano il limite. Aggiungiamo che la soluzione gialla d'oro del sale ottaedrico è decolorata dall'acido fluoridrico; e intanto il fluoro rimpiazza l'ossigeno *atomo per atomo*, cioè la coppia (O_2) equivale qui *per sostituzione* a 2 soli atomi di fluoro:



Io credo che la retta interpretazione di queste reazioni ci darà il modo di metter d'accordo l'esistenza di questi fluossisali perfettamente caratterizzati con le nostre idee attuali sui limiti delle combinazioni. Mi riservo di tornare fra breve sull'argomento, quando, cioè, avrò preparato un discreto numero di sali appartenenti a questa nuova serie e potrò descriverne minutamente i caratteri. È anche mia intenzione di applicare la *reazione dei fluoruri neutri* ad altri perossidi, che riducono il permanganato potassico, nella speranza che non solo per il titanio ma anche per altri elementi possano esistere delle combinazioni ben caratterizzate e superiori al limite ora generalmente ammesso.

Il fluossisale ottaedrico ora descritto ($\text{TiO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$) ha la stessa forma cristallina del sale di niobio $\text{NbOF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ e contiene lo stesso numero di atomi; non è improbabile, che anche i fluossisali normali di molibdeno e di tungsteno, contenenti 3 molecole di fluoruro d'ammonio e finora non conosciuti possano presentarsi nelle stesse forme.

Roma. Istituto Chimico. Novembre 1883.

Analisi di un'acqua termominerale nell'isola di Pantelleria:

del Dottor GIOVANNI BRIGNONE

Note e saggi preliminari

Intorno alle acque termominerali dell'isola di Pantelleria pochissimo o quasi nulla si è pubblicato sino ad ora; nè a quanto io sappia vi sono lavori in corso, che valgano ad illustrare questa parte importantissima dell'isola.

Solo nel 1881 il Dottor Enrico Foerstner, pubblicando una sua erudita memoria geologica sull'isola di Pantelleria (vedi *Bullettino della Società Geologica Italiana* 1881) trattava brevemente della origine e natura delle acque, riportandone due analisi, che io trascrivo, l'una nelle sorgenti di Nicà, e l'altra in quelle del lago.

Sorgente di Nicà	Sorgente del lago.
Si O ₂ = 0,0074	Omessa la calce
Al ₂ O ₃ = 0,0002	MgO = 0,008 % di peso
FeO = 0,0014	K ₂ O = 0,250
CaO = 0,0040	Na ₂ O = 0,538
MgO = 0,0008	CO ₂ = 0,195
K ₂ O = 0,0132	SO ₃ = 0,313
Na ₂ O = 0,3504	HCl = 0,581
CO ₂ = 0,1222	
SO ₃ = 0,0132	
HCl = 0,2978	
Acqua 99,1894	

100,00

Come può rilevarsi dalla memoria del Dottor Foerstner non sono queste le sole acque termominerali dell'isola. Scauri, Gadir, Setaria, sono altrettante stazioni di sorgenti termominerali, sorgenti che situate tutte alla spiaggia, come quelle di Nicà, confondono le loro acque con quelle del mare.

Situate poi nell'interno dell'isola vi hanno solamente li Caudareddi, così dette due sorgenti termominerali, che ritengo essere le

più importanti, perchè le loro acque non si mescolano a quelle del mare, perchè più copiose fra tutte e disposte in bel sito, alimentando esse un bacino di acqua (1) in fondo ad una piccola valle pittoresca a Nord-est dell'isola.

Le due sorgenti su notate sgorgano a poca distanza l'una dall'altra a Sud-est di detto bacino, da cui sono separate per un giro di pietre mal connesse, disposte in modo da fare di ciascuna delle sorgenti una piccola vasca.

Avendo stabilito di fare un'analisi per esteso sulle acque termominerali di Pantelleria ho fatto le mie osservazioni su queste vasche, e da esse ho pescato nel mese di maggio di questo anno circa 300 litri di acqua, che ho fatto trasportare, in recipienti di vetro, nel gabinetto di Chimica della R. Università di Napoli.

Trovo notato nella memoria del Dottor Foerstner che la temperatura nelle sorgenti del lago era di 39° C. nel Maggio del 1881.

Secondo determinazioni da me prese nel Maggio dell'ottantatre, la temperatura raggiungeva in media 57° C., essendo la temperatura atmosferica 18°,5.

Numerose bollicine gassose si elevano con intermittenza dal fondo delle sorgenti e si rompono alla superficie. Raccolto in tubi da saggio il gas che si sviluppa e messo in contatto colla potassa, restano inassorbite pochissime bollicine, che poi ho verificato essere azoto.

L'aspetto dell'acqua in entrambe le sorgenti è limpido ed incolore, sia appena pescata che dopo averla abbandonata per un pezzo in vasi chiusi o aperti; il sapore è alcalino alquanto salinastro con un debole senso di pizzicore; il suo odore non ha nulla di caratteristico.

La carta azzurra di tornasole si arrossa, la carta rossa piglia

(1) Ecco quanto di questo bacino che gl'isolani chiamano *Vaguu*, dice il Foerstner nella sua memoria ». Il bacino del bagno dell'acqua, forse un antico cratere, avente una circonferenza di 1,5 Km, può ritenersi « come un gran serbatoio delle acque minerali. Il suo livello si trova a due metri sul mare, col quale non ha comunicazione se non per via d'infiltrazione. Sulla profondità non esistono dati esatti, ma gli se ne attribuisce molta al suo centro, mentre vicino alla spiaggia ha poco inclinazione ed è assai fangoso ».

Avendo misurato nel Maggio di questo anno la profondità delle acque del bacino in parola ho trovato che mentre nel centro raggiunge dodici metri, mano mano che si avvicina alla spiaggia va scendendo gradatamente, in modo da dare l'idea di un largo imbuto, e da confermare la supposizione del Foerstner sulla preesistenza di un cratere.

un colorito vinoso: entrambe poi lasciate in contatto dell'aria diventano azzurre.

La reazione dell'acqua dopo l'ebollizione è debolmente alcalina.

Riscaldando un poco di acqua in pallone con tubo adduttore che pesca in soluzione di acetato di piombo non si osserva annerimento di sorta; si ha dopo qualche tempo un intorbidamento e poscia un precipitato bianco.

Con acqua di calce, operando nello stesso modo, si ha pure un precipitato bianco polveroso, che sparisce seguitando a lungo l'operazione.

Versando un po di acqua in esame nell'acqua di calce si ha lo stesso precipitato, che sparisce coll'eccesso dell'acqua.

L'acido cloridrico vi produce svolgimento di bollicine gassose, cessate le quali una soluzione di cloruro di bario, dà prima intorbidamento e poscia precipitato bianco polveroso, pesante.

Poche gocce di nitrato di argento in soluzione danno, nell'acqua resa acida per aggiunta di acido nitrico, il caratteristico precipitato bianco, caseoso, solubile in ammoniaca.

L'idrogeno solforato ed il solfuro ammonico non danno reazione alcuna.

La potassa vi produce un precipitato bianco fioccoso.

Un po di liquido, acidulato con acido cloridrico e saggiato col filo di platino su fiamma scolorata, mi dà la magnifica colorazione gialla del sodio, che assorbita attraverso un prisma d'indaco, lascia vedere una debole colorazione violetta, dovuta a tracce di potassio.

Col permanganato di potassio non si ha reazione alcuna.

L'acido nitrico e nitroso, l'acido fosforico, fluoridrico ed altre sostanze, che possibilmente potrebbero rinvenirsi in piccola quantità nell'acqua in esame, non danno ai saggi preliminari caratteri marcati.

Analisi qualitativa

Ho evaporato a bagno di sabbia su capsula di platino 13 litri di acqua. Il residuo secco, perfettamente bianco, portato al rosso, lascia notare un debolissimo annerimento per tracce piccolissime di sostanze organiche, e quindi piglia un colorito rosso sporco, verdastro in alcuni punti.

Sopra un quinto di questo residuo ho ricercato l'acido fosforico, seguendo i dettagli del Fresenius, ed ho avuto reazione affermativa.

Sul resto ho aggiunto dell'acqua sino ad esaurire la parte solu-

bile. Il residuo insolubile del filtro conserva ancora il suo colore rossiccio. Lo tratto con acido cloridrico allungato e poche gocce di acido solforico: ottengo un po' di effervescenza e soluzione di buona parte del residuo. Evaporo il tutto a bagno maria fino a secchezza, vi aggiungo poco acido cloridrico, poi acqua in eccesso, filtro, raccolgo e lavo questo nuovo residuo. Esso è solamente costituito di silice, perchè trattato con acido fluoridrico a caldo si trasforma completamente in fluoruro di silicio, che si elimina dalla capsula di platino senza lasciare residuo di sorta.

La soluzione cloridrica, unita alle acque di lavaggio, è da me concentrata, neutralizzata con ammoniaca e quindi trattata con cloruro ammonico e solfuro ammonico.

Il precipitato ottenuto dopo un giorno di riposo è in parte polveroso in parte fioccoso, di colore grigio-verdastro. Raccolto, lavato, trattato con acido cloridrico, mi dà una soluzione gialletta, che con potassa in eccesso, lascia un precipitato rosso-grigio.

Raccolgo questo precipitato su filtro ed al liquido filtrato aggiungo acido cloridrico e poi ammoniaca: ottengo un precipitato bianco gelatinoso di allumina, che lavato e trattato con nitrato di cobalto lascia vedere una massa di colore blu.

Sciolgo ora una porzione del precipitato rosso-grigio, ottenuto con potassa in eccesso, in acido cloridrico, e vi riconosco la presenza del ferro per la colorazione rossa, ottenuta col solfocianuro di potassio.

In una seconda porzione riconosco la presenza del manganese per la massa verde che ottengo fondendola con carbonato sodico su lamina di platino.

Il liquido filtrato, per la separazione del precipitato ottenuto con solfuro ammonico, è trattato con acido cloridrico e poscia neutralizzato con ammoniaca.

Al liquido limpido ottenuto dopo questi trattamenti aggiungo carbonato ammonico: ottengo un precipitato bianco, polveroso, abbondante, di carbonato di calcio.

Seguendo il processo Eugelbach, consigliato dal Fresenius, non mi è riuscito di rintracciare in alcun modo la presenza sì del bario che dello stronzio.

Ritorno alla soluzione acquosa, ottenuta per lisciviazione del residuo di 13 litri di acqua.

Questa soluzione, portata a consistenza sciropposa, lascia raffreddandosi un deposito salino, a cui sovrasta alquanto liquido maturo.

Porzione di questo liquido con acido cloridrico dà abbondante effervescenza, cessata la quale, essendo la soluzione tuttavia un po' acida, vi bagno una carta di curcuma: ottengo la caratteristica colorazione rossa dell'acido borico, che s'inverdisce colla potassa. E per questa soluzione trattata con acido solforico ed alcool mi dà la fiamma verde del borato di etilo.

Il resto del liquido tirato a secchezza, unitamente al deposito salino, lascia un residuo bianco, che divido in tre parti.

Tratto una prima e grande porzione con alcool al 90 %, e ciò per parecchie volte a caldo. Ritiro la soluzione alcoolica, ne evaporo l'alcool, ripiglio porzione del residuo con acqua, e verso questa soluzione in un tubo da saggio, contenente acido solforico, colla di amido e ioduro di potassio. Ottengo una colorazione blu intensa dovuta all'azione dell'acido nitroso sul ioduro di potassio. Questa stessa reazione per i nitrati si ottiene servendosi dell'acqua madre di 90 litri di acqua, ridotti a massima concentrazione.

Con un'altra piccola parte di soluzione ottengo la colorazione rosso fugace, caratteristica per l'acido nitrico, in una soluzione solforica di brucina.

L'altra porzione del residuo, ottenuta dal trattamento alcoolico, ripresa più volte con alcool, e poi convenientemente saggiata per le ricerche del bromo e del iodio ha dato caratteri negativi.

Una seconda porzione del residuo alcalino la tratto con acido cloridrico allungato. Tiro a secco, ripiglio con alcool, evaporo la soluzione alcoolica, e nella soluzione acquosa del residuo ottengo allo spettroscopio la caratteristica stria rossa del litio.

Nella terza porzione, precipitato l'acido solforico con acqua di barite e poi il bario con carbonato ammonico, ho ottenuto il precipitato giallo cristallino di cloroplatinato potassico, solo dopo aver operato in soluzioni concentratissime.

Con antimonio potassico, dopo un poco di agitazione, ottengo depositato l'antimonio sodico bianco, polveroso.

Le reazioni per l'ammoniaca sono negative, sia che si operi direttamente sull'acqua col reattivo di Nessler, sia che si tratti con idrato di calcio il residuo di un litro di acqua precedentemente acidulato con acido cloridrico.

Sul residuo di cinque litri di acqua, fatti e ripetuti più volte gli appositi trattamenti per la ricerca del fluore, ho avuto reazione affermativa per debole intaccamento ottenuto su lettere incise in una lastra di vetro spalmata di cera.

Ho evaporato 90 litri di acqua in caldaia di rame stagnato.

Dell'acqua madre ne ho fatto due porzioni. In una ho cercato inutilmente cesio, rubidio e gallio; nella seconda, unitamente alle acque di lavaggio del deposito salino, ho ricercato bromo e iodo, tirando il tutto a secco e ripigliando più volte il residuo con alcool. Evaporata questa soluzione alcoolica, ripreso con acqua il residuo, ho avuto, in un primo saggio, con acqua di cloro e solfuro di carbonio la colorazione rosea del iodo, in un secondo, con etere e cloro, la colorazione gialla del bromo.

Sul residuo insolubile in acqua aggiungo acido cloridrico allungato. Dopo abbondante effervescenza resta indisciolta porzione di sostanza, che con acido fluoridrico a caldo si elimina completamente: silice.

Nella parte solubile fatti i soliti trattamenti con idrogeno solforato, solfuro ammonico e poi carbonato ammonico, non ho trovato nulla di caratteristico.

Tralascio la ricerca dell'acido crenico ed apocrenico per aver notato appena la presenza di tracce di sostanze organiche.

Riassumendo l'analisi qualitativa si hanno le seguenti sostanze

	<i>Acido carbonico</i> libero e combinato
	<i>Cloro</i> allo stato di cloruri
	<i>Solfati</i>
	<i>Silicio</i> allo stato di acido silicico sciolto o di siliciato
	<i>Boro</i> allo stato di acido borico e di borati
tracce indeterminabili	<i>Acido nitrico</i> allo stato di nitrati
	<i>Acido nitroso</i> allo stato di nitriti
	<i>Acido fluoridrico</i> allo stato di fluoruro
	<i>Bromo e iodo</i> (tracce piccolissime)
	<i>Acido fosforico</i> allo stato di fosfato di allumina e di fosfati
in genere	
	<i>Ferro</i>
	<i>Manganese</i>
	<i>Calcio</i>
	<i>Magnesio</i>
	Allo stato di bicarbonati
	<i>Allumina</i> allo stato di fosfato
	<i>Potassio</i>
	<i>Sodio</i>
	<i>Litio</i>
	allo stato di bicarbonati, cloruri, solfati.

Considerata la temperatura e la composizione chimica di queste acque, debbono ritenersi come termo-minerali, acidule gassose, alcaline.

Analisi quantitativa

Tutte le determinazioni sono state fatte misurando l'acqua in esame a 20° centigradi, temperatura ottenuta lasciando per circa otto ore i vasi graduati dentro una vasca, in cui di giorno in giorno veniva rinnovata l'acqua.

Residuo fisso a 180°	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 500	cc. 200
Residuo fisso ottenuto	gr. 2,4437	gr. 0,9762
Residuo fisso per 1000 cc.	» 4,8874	» 4,8810
Media	gr. 4,8842	

Trasformazione del residuo solido in solfati

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 500	cc. 200
Residuo in solfati	gr. 3,0267	gr. 1,2158
Residuo per 1000 cc.	» 6,0534	» 6,0790
Media	gr. 6,0662	

Solfati (residuo alogeno SO ₄)	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 1000	cc. 1000
Solfato baritico ottenuto	gr. 0,4857	gr. 0,4843
SO ₄ per 1000 cc.	» 0,20011	» 0,19954
SO ₄ in media	gr. 0,19982	

Cloro dei cloruri	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 100	cc. 100
Cloruro di argento trovato	gr. 0,7149	gr. 0,7141
Cloruro di argento per 1000 cc.	» 7,1490	» 7,1410
Cloruro corrispondente	» 1,76857	» 1,76632
Cl in media	gr. 1,76754	

Silice (SiO ₂)	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 1000	cc. 5000
Silice trovata	gr. 0,1982	gr. 0,9688
Silice per 1000 cc.	» 1,1982	» 0,1937
SiO ₂ in media	gr. 0,19592	

Ferro, allumina, acido fosforico, manganese

Tralascio di descrivere i metodi adoperati per la determinazione di queste sostanze, potendoli riscontrare nel Fresenius (Analisi quantitativa, pag. 209, num. 7.)

Ferro. È stato determinato allo stato di solfuro anidro, calcinando con dello zolfo in una corrente d'idrogeno, il solfuro idrato, dopo conveniente trattamento del liquido in esame con solfuro ammonico.

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 4000	cc. 5000
Solfuro di ferro trovato	gr. 0,0045	gr. 0,0055
Ferro corrispondente	» 0,00286	» 0,00366
Ferro per 1000 cc.	» 0,00071	» 0,00073
Ferro in media 0,00072		

Allumina ed acido fosforico

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 4000	cc. 5000
Fosfato di allumina trovato	gr. 0,0097	gr. 0,0126
Allumina corrispondente	» 0,00407	» 0,00528
Allumina (Al ₂ O ₃) per 1000 cc.	» 0,00101	» 0,00105
Al ₂ O ₃ in media 0,00103		
Anidride fosforica combinata all'allumina gr. 0,00142.		

Nel liquido filtrato dopo la determinazione del fosfato di allumina havvi ancora un poco di acido fosforico, che precipito allo stato di fosfato ammonico magnesiacco per pesarlo poscia in forma di pirofosfato.

Pirofosfato di magnesio	gr. 0,0169	gr. 0,0151
Anidride fosforica corrispondente	» 0,01081	» 0,00965
Ph ₂ O ₅ per 1000 c. c.	» 0,00270	» 0,00193
Ph ₂ O ₅ in media	gr. 0,00231	

Residuo alogeno dell'acido ortofosforico (PhO₄) combinato probabilmente al Na e calcolato dall'anidride fosforica del pirofosfato di magnesia = a gr. 0,00309

Manganese

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 4000	cc. 5000
Solfuro di manganese ottenuto	gr. 0,0408	gr. 0,0695
Manganese corrispondente	» 0,0258	» 0,0415
Manganese per 1000 cc.	» 0,00645	» 0,00830

Mn in media gr. 0,00742

Calcio e magnesio

Dopo aver eliminato, da un determinato volume dell'acqua in esame, il ferro, il manganese, l'allumina, l'acido fosforico, ho determinato il calcio allo stato di ossido anidro, il magnesio allo stato di pirofosfato. (pei dettagli leggere il Selmi, supplemento, vol. 1. pag. 240).

Calcio

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 4000	cc. 5000
Ossido di calcio trovato (CaO)	gr. 0,2750	gr. 0,3185
Calce (CaO) per 1000 cc.	» 0,06875	» 0,06370
Calcio corrispondente	» 0,04910	» 0,04550

Calcio (Ca) in media gr. 0,04730

Magnesio

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 4000	cc. 5000
Pirofosfato trovato ($Mg_2Ph_2O_7$)	gr. 0,7537	gr. 0,9520
$Mg_2P_2O_7$ per 1000 c.c.	» 0,18843	» 0,19040
Magnesio corrispondente	» 0,04074	» 0,04116

Magnesio in media gr. 0,04095

Sodio e potassio

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Acqua adoperata	cc. 1000	cc. 1000
Cloruro di sodio e cloruro di potassio ottenuti	gr. 4,2716	gr. 4,2983

NaCl e KCl in media gr. 4,2849

Platino metallico	gr. 0,1100	gr. 0,1488
Potassio corrispondente	gr. 0,04370	gr. 0,05894
Potassio in media (Ka)	gr. 0,05130	

Cloruro di potassio (Ka Cl) corrispondente 0,09813.

Sottraendo dal cloruro di sodio e di potassio

eguale a gr. 4,2849

il cloruro di potassio eguale a gr. 0,0981

si ha il cloruro di sodio eguale a gr. 4,1868

Sodio corrispondente gr. 1,64609

Litio

Una soluzione allungatissima di cloruro di litio, che faccia comparire la riga caratteristica allo spettroscopio, deve contenere secondo il Prof. Cannizzaro gr. 0,0000000038 di litro per ogni centesimo di centimetro cubico.

Calcolando che la goccia rappresenta un ventesimo di cent. cub. si troverà la quantità di litio in essa contenuta moltiplicando gr. 0,0000000038 per 5, che è uguale a gr. 0,0000000190.

Ora servendomi di 5 cent. cub. dell'acqua in esame ho fatto dei saggi allo spettroscopio, aggiungendo acqua distillata da una provetta graduata, fino a non osservare più la riga caratteristica del litio impiegando una goccia.

Dopo aver portato i cinque cent. cub. di acqua impiegata a cent. cub. 25 ho notato ancora la presenza del litio; allungando però la soluzione il litio è scomparso.

Moltiplicando quindi 0,0000000190 per 20 e per 25 si avrà la quantità di litio contenuta in cinque cent. cub. dell'acqua in esame, che è uguale a gr. 0,000000815, corrispondente per litro a litio gr. 0,00016 ed a carbonato di litio gr. 0,00084.

Anidride carbonica libera e combinata

	1 ^a determ.	2 ^a determ.
Anidride carbonica dei carbonati alcalini		
Acqua adoperata	cc. 400	cc. 500
CO ₂ trovata	gr.0,1457	gr.0,1872
CO ₂ per cc. 1000	gr.0,36425	gr.0,37440
	CO ₂ in media	gr.0,36932
Residuo alogeno dell'acido carbonico		
corrispondente all'anidride carbonica		
dei carbonati alcalini (CO ₃)		
		gr.0,50322

Per questa determinazione ho precipitato i carbonati alcalini

con cloruro di calcio, dopo avere trasformato i bicarbonati metallici ed alcalino terrosi in carbonati insolubili. Raccolto il carbonato di calcio ed introdotto in un piccolo apparecchio di Mohr, ho determinato per perdita di peso l'acido carbonico. Il suo valore raddoppiato mi dà gr. 0,73864, che rappresenta l'anidride carbonica dei bicarbonati alcalini.

L'anidride carbonica poi dei bicarbonati metallici ed alcalino terrosi è uguale, come da calcolo, a gr. 0,22818.

Queste due quantità sommate danno gr. 0,96682 che rappresentano l'anidride carbonica combinata.

Tutta l'anidride carbonica contenuta in un litro dell'acqua in esame, come la determinazione fatta, seguendo il processo Fresenius e Kolbe, è uguale a gr. 1,9553, da cui sottraendo gr. 0,96682 si ha gr. 0,9885, che rappresentano l'anidride carbonica libera contenuta in 1000 c.c. di acqua.

Gas. Nell'analisi dei gas ho fatto assorbire l'anidride carbonica dalla potassa. Il resto del gas non ossorbito è solamente azoto, perchè ne l'acido pirogallico in presenza della potassa, ne l'azione della scintilla in presenza dell'ossigeno hanno prodotto di diminuzione di volume.

Avendo operato su cent. cub. 670 di acqua, alla temperatura di 21° centigradi, e sotto la pressione di 70mm. ho avuto 11 cent. cub. di azoto, saturo di umidità. Ridotto il suo volume a 0°. temperatura e calcolando il gas perfettamente secco, si hanno cent. cub. 9,96, pari a cent. cubi 14, 86 per 1000 cent. cub. dell'acqua in esame.

Riepilogo dei risultati ottenuti coll'analisi quantitativa

Azoto cent. cub. 14,86 eguale a	.	.	gr. 0,01866
Anidride carbonica libera	.	.	» 0,98850
Anidride carbonica combinata	.	.	» 0,96682
Cloro	.	.	» 1,76754
Residuo alogeno dell'acido solforico (SO ₄)	.	.	» 0,19982
Silice	.	.	» 0,19595
Ferro	.	.	» 0,00072
Fosfato di allumina	.	.	» 0,00245

Residuo alogeno dell'acido fosforico indipendente

dal fosfato di allumina	» 0,00309
Manganese	» 0,00742
Calcio	» 0,04730
Magnesio	» 0,04095
Sodio	» 1,64609
Potassio.	» 0,05130
Litio	» 0,00016

Bromo, iodo, acido borico, acido nitrico, acido nitroso, acido fluoridrico — tracce indeterminabili.

*Trasformazione per calcolo degli elementi contenuti in 1000 c.c.
dell'acqua in esame in solfati*

Solfato di ferro	gr. 0,00195
Solfato di manganese	» 0,02037
Solfato di calcio	» 0,16080
Solfato di magnesio	» 0,20475
Solfato di potassio	» 0,11427
Solfato di sodio	» 5,07680
Solfato di litio	» 0,00125
A questi bisogna aggiungere:	
Fosfato di allumina	» 0,00245
Pirofosfato di sodio	» 0,00432
Acido silicico	» 0,19595

gr. 5,78291

Come da analisi precedentemente esposta, il residuo dell'acqua in esame, disseccato a 180° e trasformato in solfati, ha dato in media per c.c. 1000 gr. 6,0662.

Come notasi vi ha la differenza di gr. 0,2833.

Probabile composizione di c.c. 1000 dell'acqua in esame a 180°.

Solfato di sodio	» 0,29556
Cloruro di potassio	» 0,09787
Cloruro di sodio	» 2,83593
Ortofosfato di sodio	» 0,00533
Carbonato di sodio	» 0,88902
Silicato di sodio	» 0,09470
Acido silicico	» 0,16507
Fosfato di allumina	» 0,00245
Carbonato di manganese	» 0,01551
Carbonato di ferro	» 0,00149
Carbonato di calcio	» 0,11825
Carbonato di magnesio	» 0,14332
Carbonato di litio	» 0,00084

gr. 4,66534

Il residuo fisso ottenuto in media a 180°, da due determinazioni quasi concordanti, è uguale a gr. 4,8842.

La differenza avuta é da attribuirsi agli errori inevitabili delle analisi, ed alle sostanze, come acido borico, fluoridrico, nitrico, nitroso, iodo e bromo, che non mi è riuscito di determinare.

Istituto chimico della R. Università di Napoli—1° novembre 83.

Contribuzione allo studio dell'acido α carbopirrollico:

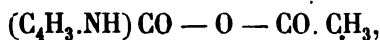
nota di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER.

In seguito alle nostre ricerche sulla costituzione della pirocolla, ci siamo occupati in questi ultimi tempi dei derivati dell'acido α carbopirrollo. Noi abbiamo ottenuto fin' ora una serie di composti che ci riserbiamo di descrivere dettagliatamente in una prossima Memoria. In questa Nota, vogliamo esporre brevemente solo quelle esperienze che ci sembrano le più importanti.

Nella nostra ultima Nota parlando della sintesi della pirocolla abbiamo detto, come per preparare quantità un po' grandi di acido α carbopirrollico, il miglior processo fosse ancora quello trovato dallo Schwanert, che consiste nella distillazione del mucato ammonico. Noi abbiamo cercato perciò di trovare un modo di ottenere l'acido

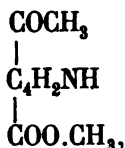
α carbopirrolico direttamente dal pirrolo, e siamo riusciti nell'intento applicando al pirrolo la reazione trovata da Sennhofer e Brunner per introdurre il carbossile nei fenoli. — Se si riscalda il pirrolo con una soluzione di carbonato ammonico in tubi chiusi a 120°-130°, si ottiene, in quantità soddisfacente, l'acido α carbopirrolico. Sembra che in certe condizioni si possano formare anche piccole quantità dell'altro isomero.

Facendo agire il cloruro d'acetile sul sale argentario dell'acido α carbopirrolico si ottiene una sostanza fusibile a 75°, che ha la composizione d'un anidride mista degli acidi acetico e carbopirrolico:

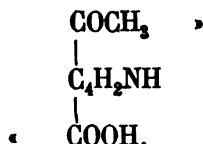


che si ottengono trattando il nuovo composto con acqua, anche fredda. Col riscaldamento esso si scinde in pirocolla ed acido acetico.

Il singolare comportamento del pirrolo verso l'anidride acetica, ci indusse a studiare l'azione di questo reattivo sull'etere metilico dell'acido α carbopirrolico. Questo etere che si ottiene dal sale argentario col joduro di metile, si trasforma, riscaldandolo in tubi chiusi con anidride acetica a 250°, in un composto acetilico che contiene ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dall'argento. Esso ha una composizione che corrisponde alla formula:



fonde a 113° e dà per ebollizione con potassa un acido fondente a 186°, che potrebbe essere un acido pseudoacetilcarbopirrolico, della formula:



Noi pubblicheremo quanto prima la descrizione completa di queste sostanze; e speriamo inoltre di poter pure fra breve pubblicare le nostre ricerche sull'acido β carbopirrolico, scoperto da uno di noi alcuni anni fa, ma non ancor sufficientemente studiato.

RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

Atti del Lincei—Transunti

t. VII, fasc. 16 (ultimo)

Non contiene alcun lavoro di Chimica.

Memorie della R. Accademia delle Scienze di Bologna

Serie 4^a, t. IV, fasc. 1^o-4^o.

Contiene di Chimica due sole memorie del Dr. Alfredo Cavazzi, già pubblicate in questa *Gazzetta*, t. XIII, p. 324 e p. 492.

Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli

t. XXIII, fasc. 9-12 (1883)

Breve cenno sulla composizione chimica e sulla giacitura della moliddenite, galena, pirrotina, blenda e pirite del M. Somma; di G. Freda, p. 290.

Il prof. Freda espone le sue ricerche sopra i solfuri del M. Somma ragguagliandoli alle medesime specie che molto più abbondanti si rinven-
gono in altre contrade. Vi ha trovato non lievi differenze, sia che si consideri l'associarsi con intima mescolanza dei diversi solfuri, sia che si tenga conto della trasformazione dai medesimi solfuri subite.

Notizie cristallografiche sulla Humite del M. Somma; di Eugenio Scacchi, p. 303.

Rendiconti del R. Istituto Lombardo

t. XVI, 1883—fasc. X a XX.

Non contengono lavori di Chimica.

Atti del Lincei

t. XI, XII e XIII.

Il t. XI non contiene alcun lavoro di Chimica, e quelli XII e XIII contengono dei lavori già per intero pubblicati nella *Gazzetta*.

Atti del R. Istituto Veneto

Serie 6^a, t. I, anno 1883, fasc. 10.

Non contiene alcun lavoro di Chimica.

Giornale di Farmacia e Chimica

t. XXXII, 1883, fasc. 9 a 12.

Non contengono alcun lavoro di Chimica pura.

La luce nelle azioni chimiche;

del Dr. DOMENICO AMATO.

È a tutti noto che la luce è uno degli agenti più importanti, di cui si serve il chimico per provocare alcune reazioni, e di cui spesse volte egli è costretto a guardarsi, per impedire l'alterazione delle sostanze che possono subirne l'influenza.

Però è da molto tempo che ho emessa la opinione, che la luce, in molti casi, nei quali si crede che abbia un'azione, essa in fatto o non agisce o agisce in modo diverso di come ordinariamente si ammette, e che spesso, invece della luce sono altre le cause che provocano le reazioni ad essa addebitate.

Una serie di esperienze che ho intrapreso, ora solo, ora coll'aiuto di alcuni miei allievi, i signori Andrea Capparelli, Pietro Figuera e Gaetano Gaglio (1), mi hanno sempre più convinto della verità del mio asserto.

Dietro queste esperienze sono venuto alla conclusione: *che la luce non agisce che in condizioni determinate di temperatura, e che vi sono dei limiti di temperatura nei quali la luce non agisce mai.* Così che io credo che da oggi in avanti, ogni qual volta si

(1) Il Capparelli fu allievo interno nel mio laboratorio dal principio dei suoi corsi universitarii sino alla fine ed ebbe occasione di pubblicare dei lavori col mio e col suo nome; fu assistente alla cattedra di fisica e alla cattedra di fisiologia di questa Università, passò poi come assistente presso la cattedra di fisiologia della Università di Torino, ed oggi si trova professore ordinario di fisiologia presso questa Università di Catania.

Il Figuera fu pure allievo interno del mio laboratorio, e dopo di avere fatto gli esami finali con elogio, fu nominato mio assistente; in questo frattempo pubblicò insieme a me un lavoro di chimica gassometrica.

Il Gaglio fu come gli altri mio allievo interno, e dopo un tirocinio di parecchi anni fu per due anni mio assistente, nel qual tempo pubblicò un lavoro di chimica fisiologica. Oggi si trova colla qualità di assistente presso la cattedra di fisiologia dell'Università di Torino e coll'incarico dell'insegnamento degli esercizi pratici di fisiologia.

tratti di studiare l'azione della luce sopra un corpo, bisogna tener conto delle condizioni di temperatura.

Questo fatto nuovo per la scienza, che mi è riuscito per il primo di scoprire mi sembra meritevole di seria attenzione.

Sono venuto alle sopra cennate risultanze, non solo in seguito all'esperienze appositamente eseguite, ma ancora dietro a numerosi fatti passatimi sott'occhio durante la mia carriera scientifica. Citerò pochi di questi fatti e di queste esperienze, e nel citarli mi atterrò soltanto a quelli, che offrono una certa importanza teoretica, accoppiata ad un'importanza pratica; poichè non è mio scopo occuparmi qui dei singoli corpi in particolare, ma bensì esporre un principio generale: una nuova legge.

Verrò fra poco a questi fatti ed a queste esperienze, per ora mi sia permesso fare alcune considerazioni teoriche sulla luce e sul potere emissivo ed assorbente dei mezzi colorati, considerazioni, come vedremo, necessarie per gli argomenti che verrò a trattare.

Tutti i chimici hanno l'abitudine di rinchiudere i corpi, che possono alterarsi per l'azione della luce, o in vasi coperti con panno nero, e fanno benissimo, o in vasi colorati in bleu, e fanno, a mio credere, cosa inutile, poichè i raggi violetti ed in generale quelli capaci di provocare un'azione chimica, passano sempre, se non tutti, almeno nella più gran parte, attraverso i vetri colorati in bleu.

Per dimostrare questo fatto mi sono servito delle stesse bocchette colorate, che si adoperano ordinariamente per rinchiudervi le sostanze alterabili alla luce; ne ho rotte alcune e poi ho fatto agire la luce di una lampada a magnesio, sopra un miscuglio d'idrogeno e cloro (ottenuto col metodo di Bunsen e Roscoe cioè, scomponendo mercè la corrente elettrica l'acido cloridrico di densità 1, 148), interponendo tra la sorgente luminosa ed il miscuglio esplosivo il vetro stesso colorato delle bocchette. A questo scopo il miscuglio venne rinchiuso in piccole bolle di vetro, e queste dentro una cassetta annerita, nella quale si era praticato un foro che venne chiuso col vetro suddetto. La luce si fece agire in vicinanza del foro; la temperatura del miscuglio era di 29 gradi; l'esplosione ebbe luogo quasi all'istante.

Riconosco pur troppo che ciò può sembrare in contradizione colle teorie fisiche, poichè in fisica si dice, che un mezzo colorato e trasparente non lascia passare attraverso di se che raggi del suo calore, mentre gli altri raggi vengono assorbiti, o come dicesi, spenti, quando in fatto non sono che trasformati. Si dice pure in

fisica che il sal gemma affumicato e le soluzioni di jodio nel solfuro di carbonio arrestano completamente le radiazioni luminose mentre lasciano passare quelle calorifere; si dice che le lamine e le dissoluzioni di allume, all'inverso, arrestano le radiazioni calorifere e lasciano passare le luminose; che i raggi chimici sono estinti dall'essenza di trementina e soprattutto dal bisolfato di chinina e dal vetro di uranio. Ma se ciò sta bene in teoria non regge perfettamente in pratica. Bisogna tener conto del grado della tinta del mezzo calorato, poichè di colori rossi, gialli, verdi, turchini, ecc. possiamo averne varietà innumerevoli, le cui differenze spesso è difficile apprezzare. In pratica questa è stata una delle difficoltà insormontabili tanto pei fisici, quanto pei chimici; si è cercato sempre di costruire vetri colorati e pareti a soluzioni diversamente calorate (1), allo scopo di arrestare talune radiazioni dello spettro solare e di lasciare passare solo le altre; ma non si è mai riuscito ad indovinare un colore, che corrisponda rigorosamente ad una delle vere tinte dello spettro. E poi il parziale o totale assorbimento delle radiazioni termiche, luminose o chimiche non dipende solamente dal grado della tinta o dalla natura del mezzo assorbente, dipende ancora dallo spessore dello strato. Becquerel dimostrò coll'esperienza, che il bisolfato di chinina, le soluzioni di esculina ed il vetro di uranio, perchè possano assorbire in totalità i raggi chimici, è mestieri adoperarli dello spessore di non meno di 15 centimetri. E da parte mia credo di non andare errato se asserisco che si potrà aumentare di tanto lo spessore di uno strato calorato qualunque. del bleu p. es., da vedervi perfettamente buio attraverso; come si potrà assottigliare di tanto uno strato nero da vedervi passare in gran parte la luce bianca. Inoltre bisogna pensare che quelli che noi diciamo i sette colori elementari, dei quali è composta la luce bianca, sono tutt'altro che sette; vi ha una infinità di tinte intermedie fra l'uno e l'altro colore dello spettro, che riesce difficile enumerare. Noi difatto conosciamo che i colori dello spettro dipendono dal numero delle ondulazioni dell'etere in milioni di milioni per minuto secondo, come dipendono dall'ampiezza di queste ondulazioni; e che il numero delle ondulazioni dipende dalla temperatura della sorgente luminosa; esse crescono col crescere di questa temperatura, mentre la loro ampiezza dimi-

(1) Per chi volesse avere un'idea di queste pareti a soluzioni colorate potrebbe vedere nell'annuario della Scuola Superiore di Agricoltura di Portici vol. 1, 1878, p. XIV, tav. I, figura 5ª.

nuisce. Così se si scalda un oggetto qualunque, di platino p. es. come l'ha fatto Draper, alla temperatura di 525 gradi, quest'oggetto comincia a diventare luminoso, ed i suoi raggi guardati con un prisma di *flint glass* sono appena visibili e formati soltanto di luce rossa; se si scalda questo oggetto alla temperatura di 720 gradi, esso diviene rosso visibile e dà uno spettro decisamente rosso, le cui ondulazioni (giusta le misure di Wollaston e i calcoli di Fresnel a proposito del fenomeno della interferenza del P. Grimaldi) sono di 497 milioni di milioni per minuto secondo. Se l'oggetto viene scaldato ancora di più incomincia ad apparire il ranciato, il quale non sarà veramente ranciato che allorquando avrà raggiunto il numero di 528 ondulazioni; e così via discorrendo, scaldando l'oggetto di più, al numero 559 di ondulazioni apparirà il giallo, al numero 601 il verde, al numero 648 il turchino al numero 686 l'indaco, ed in fine apparirà il violetto, il quale sarà decisamente violetto, quando l'oggetto sarà scaldato al bianco (1165 gradi) e il numero delle ondulazioni avrà raggiunto la cifra di 728 milioni di milioni a minuto secondo. Or siccome non si può andare di salto dall'uno all'altro colore, così noi siamo costretti ad ammettere che, se al numero 497 di ondulazioni corrisponde un colore (il rosso), al numero 498 deve corrispondere per necessità un altro colore, a quello di 499 un terzo, e così via, per raggiungere il violetto bisogna passare per lo meno per 231 gradazioni di colori diversi, cioè $728-497=231$. Tutti questi colori poi si devono trovare diffusi ed irregolarmente su tutta l'estensione dello spettro, perchè ammettendo il contrario non si avrebbe mezzo di spiegare la esistenza dei raggi continuatori di Becquerel; sono anche questi come i violetti e gli ultravioletti, dotati di potere chimico, ma essendo in minori proporzioni nelle altre parti dello spettro, non hanno la potenza d'iniziare un'azione chimica, però hanno la forza di continuarla una volta iniziata. Si devono poi trovare inegualmente diffusi, perchè se tutti i colori vi fossero uniformemente diffusi, lo spettro dovrebbe presentarsi tutto di un colore. Noi invece vediamo che si passa dall'uno all'altro colore con una gradazione di tinte diverse, il che dimostra che i colori elementari non sono così semplici come si mostrano a prima vista, ma essi sono intimamente mescolati fra di loro, e se lo spettro si presenta continuo, è perchè i diversi colori si trovano riuniti in uno spazio limitato, dipendente dal potere dispersivo del prisma. Infine le numerose e complicate strie di assorbimento di cui Fraunhofer

contò sino a 600, Kirchhoff sino a 2000, Marscart, nel solo spettro ultra violetto, a 700, e Cooke 60 nella sola riga D del sodio; e lo stesso fatto che s' incontra nella legge della mescolanza dei colori di Newton, il quale ci fa conoscere che i complementi delle luci semplici non offrono con rigore gli stessi aspetti dei colori semplici, ma sono sempre più pallidi; e l'altro analogo constatato da Malmaltz cioè, il fatto che dalla combinazione dei colori vicini ne nasce spesso un colore diverso di quello che ne dovrebbe risultare sino ad avere della luce bianca; tutti questi fatti dico, vengono in appoggio della complessività delle radiazioni dello spettro.

AmMESSo dunque che un giorno si arrivi ad indovinare con mezzo colorato e trasparente che corrisponda alla vera tinta di uno dei colori dell'iride, anche teoreticamente si prova, che sarà impossibile impedire che raggi di altri colori vi passino attraverso. Non pertanto, allo scopo di avvalorare questo concetto coll'autorità di un competente sperimentatore, riporto qui un periodo che ritraggo dal Jamin (Phys. vol. III, p. 450) nel quale questo emittente fisico, a proposito del potere assorbente ed emissivo dei vetri colorati in bleu ed in violetto, si esprime così: « Les melieux calorés en bleu o en violet transmettent tres-abondamment les rayons très-réfrangibles de E en P; ils éteignent les groupes de chaleurs obscures et des lumières jusqu' au vert; ils transmettent très-peu de chaleur de D en E, de la lumière en D, G et D, ghT. Quand leur épaisseur augmente, le maximum de lumière se recule en E G vers le violet, qui est la dernière lumière transmise, et les rayons chimiques continuent encore de passer suivent Eg, h, P quand déjà toute leur lueur est éteint. »

I vetri colorati dunque non garantiscono la conservazione delle sostanze alterabili per la luce, e tanto meno i vetri colorati in bleu, il cui colore è tanto vicino al violetto non solo per la posizione, ma anche per la tinta.

Queste considerazioni, lo ripeto, non devono ritenersi inopportune, perchè, come vedremo, ad esse avrò spesso bisogno di riferirmi, non solo per spiegare i fatti che verrò esponendo nella presente memoria, ma ancora per appoggiare quelli che avrò occasione di citare in una memoria susseguente.

Ritornando ora all'argomento ch'è oggetto della presente pubblicazione, comincerò col parlare del modo di comportarsi della luce di fronte al *fosforo d'idrogeno liquido*.

Riguardo a questo corpo è mestieri ricordare che in molti

autori di chimica è detto ch'esso gode la proprietà di trasformarsi per l'azione della luce, in fosforo d'idrogeno solido ed in quello gassoso (1). Tutti gli anni che mi capitava di maneggiare questo corpo mi era giocoforza fare dei confronti circa il suo modo diverso di decomorsi, a seconda che mi trovavo in regioni relativamente calde come Palermo o Catania, o in regioni relativamente fredde come Firenze e Roma.

Per darmi spiegazione di tali anomalie pensavo alle diverse condizioni di temperatura di queste regioni, alle diverse condizioni di luce in giornate più o meno nuvolose, e alle diverse stagioni nelle quali mi capitava maneggiarlo, e sempre mi veniva il dubbio che forse non era la sola luce quella che pigliava parte alle sue trasformazioni, e che la luce non ci doveva entrare per nulla.

Quantunque ho maneggiato questo corpo e gli altri di cui parlerò in seguito, allo scopo di una preparazione di scuola, o a tutt'altro scopo che non sia una vera ricerca scientifica su di essi diretta, pure, educato ad un metodo di osservazione rigoroso, queste anomalie non potevano passarli inosservate.

Ora è invalso presso di noi l'uso di attribuire alla luce, cose ch'essa non fa e non ha mai fatto; molte riduzioni, dovute esclusivamente al pulviscolo organico dell'atmosfera, come nel caso dell'acido nitrico e del nitrato di argento ed in tanti altri casi; da alcuni chimici vengono attribuite all'azione della luce. In generale ogni volta che ci capita sotto gli occhi un fenomeno inaspettato di cui non sappiamo darci spiegazione, se noi possiamo attribuirlo a questo agente, crediamo di avere spiegato tutto, e si spegne ogni spirito di ulteriori ricerche. Con ciò però non intendo sostenere che non vi sono dei casi in cui la luce agisce in senso positivo, anzi ammetto che di questi casi, sui quali non può sorgere dubbio di sorta, ne esistono molti,

Ho studiato il fosforo d'idrogeno liquido nelle condizioni in cui si trova nel gas di Gengembre, il quale com'è noto, consta di fosforo d'idrogeno gassoso, di vapori di fosforo d'idrogeno liquido, e di gas idrogeno libero, il che forma un miscuglio spontaneamente infiammabile.

(1) Wurtz. dictionaire de chimie vol. II, part. 2^a, p. 958 e Chimie medicale vol. I, p. 260. Selmi. Enciclopedia vol. VI, p. 682. Debray vol. I, p. 175. Malaguti vol. I, p. 276. Regnault. Chimie vol. I, p. 278. Pelouze et Fremy vol. I, p. 469. Boudrimont vol. I, p. 667. Rose vol. I, p. 514.

Due campanelle di questo gas, una capovolta sul mercurio e l'altra capovolta sull'acqua, furono esposte alla luce diffusa. Dopo ventiquattro ore si trovò che il gas della campanella capovolta sull'acqua aveva perduto la sua spontanea infiammabilità (il che dimostrò che il fosforo d'idrogeno liquido si era trasformato) lasciando dietro di sé una considerevole quantità di fosforo d'idrogeno solido, che tapezzava le pareti della campanella; mentre il gas della campanella capovolta sul mercurio, tenuto nelle medesime condizioni di luce, non aveva perduto la sua spontanea infiammabilità, e solo in alcuni punti, dove corrispondevano alcune gocce d'acqua, aveva lasciato depositare una piccola traccia di fosforo d'idrogeno solido.

Due altre campanelle dello stesso gas, raccolto nelle medesime condizioni delle due prime, furono avvolte in panno nero e chiuse in cassa pure tinta in nero. Dopo ventiquattro ore, il gas delle due campanelle così tenute, si trovò nelle identiche condizioni di quello lasciato alla luce diffusa.

Il gas poi raccolto nelle campanelle capovolte sul mercurio, tenuto per parecchie settimane alla luce diffusa, e saggiato giorno per giorno, non perdè mai la sua spontanea infiammabilità. Si era nel mese di febbraio e la temperatura della stanza in cui stavano le campanelle era di 10 a 12 gradi circa al di sopra dello zero.

La circostanza che nelle campanelle capovolte sul mercurio, il piccolo deposito di fosforo d'idrogeno solido si formò là dove si erano condensate le poche gocce di acqua, fece sorgere l'idea che forse era stata l'acqua o l'aria, che in questo liquido si trovava disciolta, quella che aveva provocato la trasformazione del fosforo d'idrogeno liquido. Due esperimenti semplicissimi furono sufficienti per risolvere questo quesito.

In una campanella di gas capovolta sul mercurio s'introdusse dell'acqua deaerata, ed in un'altra s'introdusse dell'acqua pure priva d'aria, ma saturata con ossigeno. Da queste due prove risultò che il gas della prima campanella non venne modificato in verun modo, neppure dopo parecchie settimane, mentre quello della seconda campanella diede all'istante un deposito di polvere gialla (fosforo d'idrogeno solido) ed in poche ore aveva perduto la sua spontanea infiammabilità. Dopo di ciò si poté conchiudere che era l'ossigeno dell'aria atmosferica disciolto nell'acqua, e non la luce, quello che aveva determinato la trasformazione del fosforo d'idrogeno liquido.

L'acqua poi che aveva provocato la trasformazione, privata

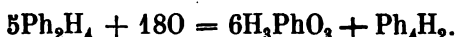
della polvere gialla e svaporata, lasciò un residuo che godeva tutte le proprietà dell'acido fosforoso e non quelle degl'acidi fosforico ed ipofosforoso.

Gli esperimenti più sopra citati, e questi ultimi, furono ripetuti più volte con nuove quantità di gas, e diedero sempre i medesimi risultati.

Così che da oggi innanzi qualora si parla della scomposizione del fosfuro d'idrogeno spontaneamente infiammabile, quando si trova raccolto sull'acqua ed alla temperatura di 10 a 12 gradi al disopra dello zero o poco più, piuttosto che attribuire la sua trasformazione all'azione della luce bisogna attribuirla all'azione dell'ossigeno dell'atmosfera disciolto nell'acqua, e quindi all'equazione:



che sin'ora si legge in tutti gli autori di chimica, bisogna sostituire la equazione seguente:



A questo punto ho interrotto ogni prova, perchè mi trovavo impegnato in altri studii, ma stabili di ritornarvi, quanto più presto mi sarebbe stato possibile.

Vi ritornai nel luglio del medesimo anno, e, ripetendo i medesimi esperimenti, trovai, contrariamente ai primi risultati, che tanto le porzioni di gas raccolte sull'acqua quanto quelle raccolte sul mercurio, lasciate alla luce diffusa, si decomponivano entrambe alla medesima guisa. Ma siccome ero sicuro della esattezza delle mie precedenti osservazioni, io attribuii la causa di un così inatteso fenomeno alla temperatura elevata della stagione estiva; tutte le altre condizioni infatti, meno quest'ultima, erano rimaste le stesse.

Si era nel mese di luglio e la temperatura della stanza, nella quale si operava era di 29 gradi circa. Ed allora nacque l'idea che forse era il calore e non la luce quello che in quest'ultimo caso aveva provocato la scomposizione del fosfuro d'idrogeno liquido. Alcune altre esperienze bastarono per risolvere questo secondo quesito.

Rinchiusi un po' di gas in un palloncino a pareti sottili, lo raffreddai con un getto di acqua nella quale tenevo della neve (il che mi abbassò la temperatura esterna del palloncino sino a 10 gradi al disopra dello zero] ed esposi il tutto ai raggi diretti del sole, e ciò per due giorni consecutivi. In queste condizioni non

si ebbe il più lieve indizio di decomposizione; ma tolta che fu la corrente dell'acqua refrigerante, la scomposizione si manifestò all'istante. La temperatura esterna presa al sole era di 39 gradi.

Un'altra porzione di gas fu rinchiusa in un palloncino simile a quello di sopra, il quale venne avvolto in carta nera, e così tenuto al sole. Lo scopo di questa esperienza era quello di vedere, se mai il calore solare da solo potesse provocare la trasformazione. La trasformazione avvenne, sebbene assai lentamente. Si ripeté lo stesso esperimento oscurando meglio il pallone, mercè uno strato di nero fumo e colla, allo scopo di vedere se mai in assenza assoluta di luce il risultato fosse assolutamente negativo; il risultato in un primo saggio non fu veramente negativo, ma si ebbe nella reazione un ritardo così considerevole da fare sperare che un più forte oscuramento ne avrebbe arrestato la scomposizione. Si moltiplicarono gli strati di nero fumo e colla, e si arrivò ad un punto nel quale il fosforo d'idrogeno si poteva tenere al calore solare delle lunghe ore, senza il pericolo di una scomposizione. Il fosforo d'idrogeno dunque non si scompone nè per la luce nè pel calore solare, ma per il concorso di tutti e due questi agenti (1).

Dietro i fatti ora cennati si può concludere dunque:

1°. Che il fosforo d'idrogeno liquido, alla temperatura di 10 gradi al disopra dello zero, si può tenere ai raggi diretti del sole senza che si alteri menomamente.

2°. Che il detto fosforo, quando è raccolto sull'acqua, alla temperatura di 10 a 12 gradi al disopra dello zero, si trasforma in fosforo d'idrogeno solido ed in acido fosforoso per l'intervento dell'ossigeno dell'aria atmosferica disciolta nell'acqua e non per l'intervento della luce.

3°. Che il calore solare in assenza di luce non provoca la sua trasformazione.

Dopo il fosforo d'idrogeno liquido ho studiato l'azione della luce sul *miscuglio esplosivo d'idrogeno e cloro*. Questo miscuglio offre per noi un grande interesse, poichè esso rappresenta il primo fatto di combinazione chimica operato per mezzo della luce.

(1) Tutti i chimici e molti fisici, della luce e del calore ne fanno due agenti distinti, quantunque non negano il legame ch'esiste tra i fenomeni luminosi e quelli caloriferi. Tutti quanti poi sono di accordo ad ammettere, oggi che la teoria dinamica ha preso un grande sviluppo, che, con molta probabilità, tutte le forze fisiche non sono altro che manifestazioni diverse di un'unica forza, l'*attrazione*. (V. Daguin, Phys. 1878. Ganot Fisica 1873. Richter, chim. 1884)

Anche riguardo a questo miscuglio io avevo dei dubbi circa alla maniera di comportarsi della luce; mi occorreva maneggiarlo quasi tutti gli anni, e sempre rimanevo coll'impressione, che le vere condizioni nelle quali la luce vi agiva sopra, non erano ancora bene determinate. Eseguendo l'esperienza di Hoffmann, sia colla luce di biossido di azoto e solfuro di carbonio, sia colla luce a magnesio, sia colla luce solare, spesso mi accadeva che l'esplosione non aveva luogo; e nei casi nei quali questa esplosione si avverava, essa si faceva attendere qualche poco. La spiegazione del presente fatto sta in ciò, che la luce non agisce su questo miscuglio che in condizioni determinate di temperatura; e quindi, perchè la reazione abbia luogo, è mestieri tenerlo in presenza della sorgente luminosa ed a una debita distanza, per un tempo più o meno lungo, finchè il miscuglio acquisti quel grado di temperatura necessario alla bisogna.

Io ho sperimentato su questo miscuglio colla luce solare; l'ho rinchiuso in piccole bolle di vetro e l'ho esposto ai raggi diretti del sole mentre lo raffreddavo con un getto di acqua proveniente da un miscuglio di sale e neve. Questo getto di acqua salata mi raffreddava le bolle alla temperatura di 12 gradi al disotto dello zero. Avendo prolungato, in queste condizioni, l'azione dei raggi solari per molte ore di seguito, io non ebbi a trovare mai che l'idrogeno si combinasse al cloro.

Nel fare questo esperimento però, bisogna guardarsi di esporre il cloro prima del raffreddamento, anche per poch'istanti, ai raggi diretti del sole, poichè com'è noto, il cloro insolato gode la proprietà di combinarsi coll'idrogeno anche al buio.

Se, dopo assicurato che la combinazione non ha luogo, s'interrompe il getto dell'acqua refrigerante, l'esplosione non si fa attendere lungo tempo; cioè la combinazione avrà luogo appena il miscuglio avrà raggiunto la temperatura richiesta.

Su questo miscuglio poi ho fatto agire il calore solare in assenza di luce, oscurando le bolle come nel caso del fosforo d'idrogeno liquido, mercè uno strato convenientemente spesso di nero fumo e colla; così facendo e non ostante che l'abbia tenuto al sole per più ore di seguito, la combinazione non ebbe luogo. Anche in questo caso bisogna evitare l'insolazione del cloro.

Questo esperimento non è nuovo, poichè tutti i chimici conoscono che il cloro e l'idrogeno non si combinano al buio, non pertanto io ho creduto opportuno ripeterlo in condizioni un poco diverse.

Riguardo a questo miscuglio dunque si possono ricavare le seguenti conclusioni:

1°. Ch'esso alla temperatura di 12 gradi al di sotto dello zero, si può tenere impunemente in presenza dei raggi diretti del sole, senza il rischio di atto alcuno di combinazione.

2°. Che rimarrà pure inalterato se, in assenza di luce, si espone all'azione diretta del calore solare (39 gradi).

Un terzo corpo su cui ho studiato l'azione della luce, sempre sotto lo stesso punto di vista, è il *cloruro di argento*.

Anche su questo corpo i raggi diretti del sole, durante un raffreddamento con un getto di acqua e neve, ed il calore solare in assenza di luce non esercitano alcuna azione; ma se si toglie la causa che produce il raffreddamento, o lo strato oscurante, i raggi solari vi agiscono all'istante provocandone la scomposizione, così com'è stato costatatato da Davanne e Girad sin dal 1770.

Questo fatto mi venne pure confermato dal Dott. Giovanni Palmieri prof. di fisica, nell'anno 1880, in questo Liceo Spedalieri. Egli mi disse che più di una volta ebbe occasione di osservare che il cloruro di argento, quando in giornate serene e relativamente fredde, veniva esposto ai raggi diretti del sole non anneriva che dopo un tempo più o meno lungo, mentre anneriva quasi all'istante, quando veniva esposto alla luce delle nubi in giornate relativamente calde.

A proposito di questo corpo dunque si può asserire ch'esso non annerisce o non si riduce che in condizioni date di temperatura, e non annerisce neppure per l'azione del calore solare in assenza di luce, ma annerisce per l'intervento contemporaneo di ambedue questi agenti.

Un fatto analogo al cloruro di argento è stato osservato dal prof. Battista Grassi di questa Università.

Si sa che in istologia si fa uso del cloruro d'oro e del nitrato di argento per colorire cellule, nuclei, terminazioni nervose ecc. Ora il prelodato prof. deplora che in tali casi questi utilissimi reagenti sono per così dire capricciosi, ed osserva che la loro riduzione in presenza dei su nominati oggetti, quando il tutto viene esposto al sole, di estate avviene troppo rapidamente ed assai più lentamente d'inverno. (Vedi Atti della Reale Accademia dei Lincei 1881-82. Memoria sui *Chetonati* del prof. B. Grassi.)

E ricordo ancora che il prof. Paternò, quando eravamo insieme assistenti presso il laboratorio chimico della Università di Palermo, mi diceva che avendo avuto occasione di preparare del cloruro di

etilene, (il quale, come si sa, si ottiene per l'azione della luce diffusa sui gas cloro ed etilene) spesso gli accadeva che in certe giornate d'inverno serene, ma molto fredde non ne otteneva nulla o quasi nulla. E pure egli disponeva l'apparecchio in una terrazza all'ombra allo scopo di avere la maggiore luce diffusa possibile, e riparava la troppa luce o qualche raggio di luce diretta con delle tende oscure.

Chiudo la serie di esperienze, col parlare dell'azione della luce, o meglio della non azione della luce, sopra un corpo che offre un grande interesse nella pratica, voglio dire sul *liquore cupropotassico di Fehling*.

Questo liquore, per l'uso che se ne fa nelle ricerche fisico-chimiche, e nelle ricerche della chimica pura, mi è stato caro studiarlo estesamente.

Generalmente si crede che il liquore di Fehling, abbia la proprietà di ridursi per l'azione della luce cosicchè molti chimici usano la precauzione di tenerlo chiuso in vasi avvolti con panno nero o in vasi colorati in bleu (1). Questo reattivo però non è per l'azione della luce che viene ridotto, ma per l'intervento delle sostanze organiche provenienti, o dal pulviscolo atmosferico, o dall'acqua distillata, la quale non n'è mai assolutamente esente (2), o dalle materie prime che pigliano parte alla sua preparazione.

So bene che molti affermano colla più grande certezza, che il liquore di Fehling si conserva inalterato fuori il contatto della luce. Io ammetto pure questo fatto, ma nel suo effetto e non nella sua causa, dacchè quando ci adoperiamo a preservare dall'azione della luce questo corpo rinchiudendolo in armadii oscuri ed avvolgendolo con panni neri, noi, con queste precauzioni, lo preserviamo contemporaneamente dal pulviscolo atmosferico, benchè a questo non si faccia attenzione.

Per comprovare questo concetto a proposito del liquore di Fehling, mi sono procurato campioni diversi del liquore in parola, che ho preparato servendomi delle diverse formole che si leggono negli autori di chimica.

Queste formole partono da una reazione fondamentale trovata

(1) Hoppe-Seyler — traduzione francese 1877, p. 390-391, ecc, ecc.

(2) L'acqua comune oltre alle altre materie tiene in dissoluzione delle sostanze organiche, queste sostanze sono di due specie, alcune sono fisse, altre sono volatili; l'acqua distillata conterrà sempre queste ultime. Per eliminare dall'acqua in modo assoluto le sostanze organiche converrà distillarla sopra il permanganato di potassa.

da Kranz e Trommer. Essi scoprirono che il solfato ramico perdeva la proprietà di precipitare colla potassa, quando veniva aggiunto ad una soluzione di glucosio, e che tutto questo insieme di colore bleu diventava verde e poi si decolorava, precipitando una polvere gialla, se veniva riscaldato.

La potassa col glucosio forma infatti un glucosato alcalino, che poi reagendo col sale ramico forma un sale potassico e glucosato di rame $C_6H_6O_6Cu_3 \cdot 2H_2O$. (1), ma questo composto per un lieve scaldamento si riduce trasformando il suo carbonio e l'idrogeno in anidride carbonica ed in acqua e precipitando del protossido di rame.

Questa reazione prese il nome di uno dei suoi inventori, di Trommer, ed ha servito sempre alla ricerca del glucosio. Barreswil più tardi si servi a questo medesimo scopo di una soluzione di tartrato ramico nella potassa, e questa soluzione prese il nome di *liquore di Barreswil*. Fehling poi preparò il suo *liquore cupropotassico*, mescolando insieme una soluzione di solfato ramico con una di tartrato sodico-potassico, alla quale aggiunse una soluzione di potassa caustica. Un altro metodo analogo a quest'ultimo è quello di riunire insieme le soluzioni di tartrato acido potassico, di carbonato sodico, di solfato ramico e di potassa caustica.

Lo scopo finale di queste formole è quello di avere un sale ramico che non è precipitato dalla potassa, e nel caso nostro quest'ufficio lo compie il tartrato ramico-potassico.

Alcuni chimici aggiungono a queste diverse soluzioni della glicerina, allo scopo d'impedire la supposta loro alterabilità per mezzo della luce, ma questa pratica, se pure non riesce dannosa, al certo è cosa veramente inutile; poichè se è vero che la glicerina ha la proprietà di formare con certi ossidi metallici, fra i quali l'ossido di rame, dei composti, è pure vero ch'essa riduce il liquore di Fehling. Claudio Bernard l'aveva constatato sin dall'anno 1° (Ved. Bernard vol. I, p. 421).

Ecco ora come ho operato per dimostrare che la luce non esercita alcuna azione sul nominato liquore.

Dopo di avere preparato i diversi campioni li ho fatto bollire per qualche ora in palloni a collo stretto, allo scopo di distruggere col liquore stesso le sostanze organiche che potevano imbrattare le materie prime ed i recipienti stessi; ho lasciato riposare,

(1) Vedi Gazzetta Chimica Italiana, vol. V, p. 28. Memoria del prof. M. Fileti.

e poi ho decantato in un altro pallone lavato col medesimo liquore bollente, procurando di lasciare indietro il deposito di ossido ramoso che in queste prime ebollizioni si forma sempre. Ho ripetuto l'ebollizione ed il travasamento finchè non otteneva più deposito di ossido ramoso. Poi ho rinchiuso il tutto in vasi a tappo smerigliato, lavati con una soluzione calda di permanganato di potassa, e con acqua distillata su quest'ultimo corpo. Indi ho esposto ogni cosa, per più giorni di seguito, ai raggi diretti del sole, e mai in queste circostanze ebbi ad osservare la più piccola traccia di riduzione.

In seguito ho fatto gorgogliare in alcuni di questi campioni dell'aria, allo scopo d'imbrattarli di pulviscolo organico, ed ho lasciato gli uni e gli altri, cioè quelli imbrattati di pulviscolo, e quelli non imbrattati alla luce diffusa. Dopo molto tempo, un anno circa, solo in quei campioni imbrattati di pulviscolo, cominciò ad apparire un deposito di ossido ramoso; mentre negli altri non si separò mai traccia alcuna di quest'ultimo corpo.

Il liquore cupro-potassico dunque non si altera per l'azione della luce; basta che venga preparato colle precauzioni da me accennate, e tenuto in modo da impedirvi l'accesso del pulviscolo atmosferico, ed esso potrà conservarsi degli anni in presenza della luce, senza tema che abbia a separarsi la più piccola traccia di ossido ramoso. Io tengo sul tavolo delle mie lezioni molti campioni di questo liquore di recente e di antica data allo scopo di farli vedere a tutti coloro che mi capitano.

Maneggiando questo liquore mi sono imbattuto in un fatto meritevole di nota. Ho trovato che un liquore di vecchia preparazione, e specialmente dopo un anno, se viene neutralizzato con alcune gocce di acido solforico, produce anche a freddo, ma meglio a caldo, un abbondante deposito di ossido ramoso. Se invece di neutralizzare l'alcali con acido solforico, si neutralizza con una corrente di anidride carbonica, o con qualunque altro acido (nitrico, cloridrico, acetico, ecc.) la precipitazione dell'ossido ramoso ha luogo lo stesso.

Un liquore di recente preparazione, o anche un liquore vecchio preparato colle precauzioni da me date, non presenta queste proprietà, neppure quando l'alcali viene neutralizzato con molta cura.

Sono venuto a scoprire queste proprietà in un liquore vecchio, facendo alcune ricerche di chimica fisiopatologica, per incarico di alcuni colleghi di questa Università. Andando in tali occasioni alla

ricerca della paralbumina e della mucina, in un liquido sieroso estratto da una ciste avarico, mi sono servito della proprietà che hanno questi due corpi di ridurre il liquore di Fehling, se preventivamente vengono scaldati con acqua e qualche goccia di acido solforico. Ora facendo questi saggi, io trovavo sempre la presenza della paralbumina e della mucina, ma ricorrendo poi ai saggi in bianco, trovai che non era la paralbumina né la mucina, ma era l'acido solforico che, neutralizzando l'alcali libero, provocava la precipitazione dell'ossido ramoso.

Questo fatto mi sembra meritevole dell'attenzione di coloro che si servono del liquore in parola nelle ricerche chimico-patologiche, e di coloro che se ne servono per determinare la natura glucosica di una sostanza.

Riassumendo dunque posso dire di avere provato coll'esperienza che la luce mentre, ad una temperatura pressoché superiore ai 29 gradi al di sopra dello zero, agisce benissimo sull'idrogeno fosforato liquido, sul miscuglio esplosivo di *cloridrogeno*, e sul cloruro di argento, essa non agisce più su questi stessi corpi ad una temperatura più bassa, ch'è diversa a secondo la loro diversa natura; e che d'altra parte il calore solare in assenza di luce non provoca la scomposizione del fosforo d'idrogeno liquido e del cloruro di argento, né la combinazione dell'idrogeno col cloro nel *gas cloridrogeno*. Dal che si può concludere, almeno per i corpi e miscugli di cui è fatta parola, che *la luce non agisce se non in condizioni volute di temperatura, che il calore non agisce che in condizioni volute di luce, e che l'uno di questi agenti non agisce in assenza assoluta dell'altro*.

Dietro queste premesse non sarei lontano dal credere che la causa principale per cui nelle regioni freddissime la vegetazione è nulla o scarsissima, stia nel fatto che quivi mancano le adeguate condizioni di temperatura nelle quali la luce possa esercitare la sua azione. Noi difatto sappiamo che in uno stesso clima una pianta può vegetare o pur no a seconda che si tiene o pur no nella stufa; come sappiamo che la vegetazione in genere è assai più rigogliosa e più variata nei paesi caldi che nei paesi freddi.

Sarebbe quì necessario tener conto del diverso modo di comportarsi del calore oscuro e del calore luminoso, e del modo diverso di comportarsi delle differenti radiazioni chimiche dello spettro, ma per ora non posso venire a queste particolarità, ci verrò in seguito. Solo potrei aggiungere al già detto che sembra la temperatura abbia più influenza sui fenomeni di riduzione e di decom-

posizione che sui fenomeni di combinazione. Il che val quanto dire che le radiazioni chimiche capaci di provocare i fenomeni di riduzione, risentono più l'influenza della temperatura delle radiazioni chimiche atte a provocare i fenomeni di combinazione. Io infatti ho trovato che per impedire una combinazione chimica, capace di essere provocata dalla luce, bisogna raffreddare molto più di quanto bisogna raffreddare per impedire una scombinazione. Ed ho ancora trovato che se, il fosforo d'idrogeno liquido, in giornate molto fredde non si decompone sotto l'influenza dei raggi diretti del sole, esso non si decompone neppure se, in queste stesse condizioni, viene riscaldato con un getto di vapor d'acqua. Lo stesso fatto ho trovato per il gas cloridrogeno, ma in questo caso invece di fare uso della luce solare, la quale sarebbe stata troppo energica, ho fatto uso della luce elettrica proveniente da una lampada di Swann (sistema Edison) alimentata da 12 pile di Bunsen.

Per rivolgere in questo senso le mie ricerche mi sarebbe stato necessario avere a disposizione mezzi tali da produrre forti oscuramenti e fortissimi raffreddamenti. Avere cioè a disposizione una stanza tale da potersi oscurare perfettamente ed esposta nel medesimo tempo al sole in modo da potere sostituire alle sue finestre pareti assorbenti, ora di un colore ora di un altro, onde operarvi colle diverse radiazioni dello spettro. Ed avere delle macchine, come quella per la liquefazione dell'anidride carbonica e del protossido di azoto, onde produrre coll'evaporazione di questi gas liquefatti forti raffreddamenti.

Come corollario dei principii sopra esposti faccio osservare che s'è vero ciò che oggi vi si ammette in fisica, che tutti i fenomeni hanno la loro causa nel movimento e nei modi diversi di movimento delle particelle materiali dei corpi e dell'etere cosmico (1) noi, facendo agire sui corpi separatamente le diverse forze fisiche, e poi facendole agire a coppia e poi tutte quante riunite, si potrebbe forse arrivare a stabilire, se mai più forme di movimento debbano affettare contemporaneamente e necessariamente le particelle materiali di corpi in ogni atto di azione chimica.

Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Catania.

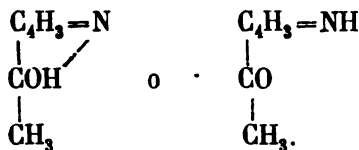
(1) Ved. Daguin. *Traité élémentaire de physique* IV. édition vol. I, p. 2, 13, 14, 78; vol. II, p. 10; vol. IV, p. 744 e 745. Ganot. *Trattato elementare di fisica*, XVII^a edizione p. 2 e 3. Richter. *Anorganischen chemie*, prima traduzione italiana fatta dal Dr. Piccini sulla IV^a edizione tedesca, p. 5 e 6.

Sull'azione dell'anidride acetica e benzoica sul pirrolo:

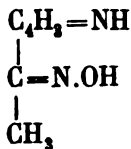
nota di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.

In una nostra Memoria presentata alla R. Accademia dei Lincei l'estate scorsa, abbiamo descritto lo strano modo di agire dell'anidride acetica sul pirrolo, ed abbiamo dimostrato che in questa reazione si formano due derivati acetilici isomeri, l'uno dei quali ha il comportamento di un vero acetilpirrolo, mentre l'altro contiene ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dall'argento. Noi abbiamo continuato lo studio di queste sostanze e dei derivati che si ottengono impiegando l'anidride benzoica invece dell'anidride acetica, e pubblichiamo ora in una breve esposizione i risultati principali finora ottenuti, riserbandoci di ritornare fra breve più estesamente sull'argomento.

Per stabilire la costituzione del composto che noi abbiamo chiamato pseudoacetilpirrolo, abbiamo fatto una serie di esperienze delle quali parleremo a suo tempo; per ora ci limiteremo soltanto ad accennarne alcune. Le reazioni conosciute finora, che servono a determinare il comportamento chimico del pseudo-acetilpirrolo, si possono spiegare egualmente bene con una delle due seguenti formole:



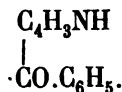
Non avendo potuto ottenere finora risultati decisivi colla reazione dell'acido nitroso o dei nitriti, abbiamo pensato di risolvere la questione per mezzo dell'azione dell'idrossilamina, che secondo le recenti esperienze di Vittorio Meyer, può servire a riconoscere la presenza di uno o più gruppi « CO » nelle sostanze organiche. Bollendo una soluzione di pseudo-acetilpirrolo nell'alcool metilico, col cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, si ottiene facilmente una sostanza fusibile a 145-146°, che ha la composizione corrispondente alla formola:



ciò che esclude la prima delle due formole sopraindicate. Noi abbiamo inoltre fatto agire nuovamente l'anidride acetica sul pseudo-acetilpirrolo a temperatura elevata, nell'intento di introdurre l'acetile al posto dell'idrogeno sostituibile dall'argento. Con nostra grande meraviglia, abbiamo ottenuto, riscaldando il pseudo-acetilpirrolo in tubi chiusi a 240°-250°, invece una sostanza che cristallizza dall'acqua in aghi sottili fusibili a 161°-162°, che contiene realmente due volte il gruppo acetilico, ma che dà ancora un composto argentario. Noi crediamo perciò che il composto abbia la formola:



In modo del tutto analogo all'anidride acetica, agisce pure l'anidride benzoica sul pirrolo. Riscaldando a 200-240° un miscuglio di pirrolo, anidride benzoica e benzoato sodico, si ottengono due composti, di cui l'uno è liquido ed ha un odore che ricorda quello dell'olio di mandorle amare, mentre l'altro cristallizza in aghi fusibili a 77°-78°. Quest'ultimo dà un composto argentario ed ha la composizione corrispondente alla formola:



Questi composti che si ottengono dal pirrolo per azione delle anidridi degli acidi organici, e che non sono decomponibili dalla potassa, danno dei prodotti di condensazione colle aldeidi, dei quali parleremo a suo tempo.

Per completare lo studio di questa classe di corpi, impiegheremo anche altre anidridi oltre alle due accennate in questa Nota.

**Sopra alcuni composti fluorati del rame
ed un ossifluoruro cuprammonico;**

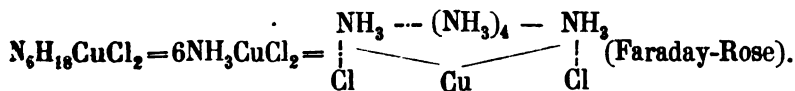
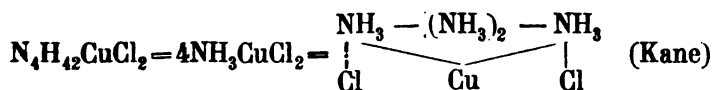
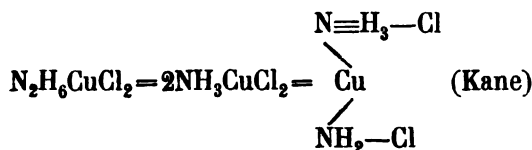
di L. BALBIANO.

Il rame ha la proprietà di sostituire l'idrogeno del radicale ammonico e formare dei composti che vennero chiamati cuprammonici.

Tali composti si riguardano, i più semplici, come sali ammoniacali sostituiti; nei più complessi si ammette una concatenazione

di diverse molecole d'ammoniaca, e tale ammissione trova la sua base nel fatto che questi ultimi composti per azione del calore perdono ammoniaca e si trasformano nei primi.

Le formole di detti composti sono assai complicate; basta citare i composti seguenti che derivano dal cloruro rameico.



Corrispondenti a questi composti clorurati esistono dei derivati del bromuro e dell'ioduro di rame, ma non vennero finora preparati composti cuprammonici contenenti fluoro, corrispondenti ai fluoruri di rame, fluorosilicati, fluoroborati, ecc,

Per riempire tale lacuna intrapresi alcune ricerche, le quali, se non mi condussero alla meta desiderata, mi porsero l'occasione di esaminare alcune reazioni che succedono fra il fluoruro e fluorosilicato ramico e l'ammoniaca:

Fluoruro ramico

Il fluoruro ramico venne studiato principalmente da Berzelius, il quale lo analizzò e ne determinò l'acqua di cristallizzazione; nello stesso tempo descrisse anche uno ossifluoruro verde, del quale determinò solo l'acqua (1).

Tentai dapprima di procurarmi il fluoruro ramico per doppia decomposizione del fluoruro potassico e solfato ramico, sperando che, stante la poca solubilità a freddo del fluoruro ramico, la reazione avesse luogo.

Difatti una reazione ha luogo, ma non origina il fluoruro ramico.

Si sciolsero gr. 33 di fluoruro potassico purissimo, preparato

(1) Gmelin-Kraut, vol. III, p. 648.

mediante calcinazione del fluoridrato cristallizzato, in circa 100 cc. d'acqua, e alla soluzione leggermente tiepida si aggiunse una soluzione pure leggermente riscaldata di gr. 70,8 di solfato ramico puro cristallizzato, in 200 cc. d'acqua.

Si produsse immediatamente un precipitato bianco verdognolo pesante, ed il liquido rimase sempre colorato in azzurro. Si filtrò rapidamente adoperando un imbuto di guttaperca, ed il liquido leggermente tiepido si lasciò raffreddare lentamente in cassula di platino.

Col raffreddamento si deposero dei cristalli azzurri nitidi prismatici, del sistema monoclini, che vennero raccolti e lavati ripetutamente con piccola quantità di acqua fredda, indi asciugati fra carta e finalmente disseccati nel vuoto sull'acido solforico.

L'analisi qualitativa di questi cristalli mi provò che contenevano rame, potassio, acido solforico ed acqua, e la loro forma cristallina mi fece nascere il dubbio che non fossero altro che cristalli di solfato ramico-potassico.

La determinazione quantitativa mi dimostrò non avere errato.

Difatti :

Gr. 0,4371 di sale disseccato nel vuoto sull' H_2SO_4 , diedero grammi 0,0808 di ossido ramico.

Gr. 0,5396 diedero gr. 0,5791 di BaSO_4 .

Gr. 0,5646 diedero gr. 0,222 di K_2SO_4 .

Da questi dati si ha:

	Trovato	Calcolato per $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cu per 100	14,66	14,15
K	17,44	17,70
SO_4	44,10	43,47

La determinazione del potassio si fece nel seguente modo.

La quantità pesata di sostanza venne introdotta in un matraccio tarato di 100 cc. e sciolta in circa 50 cc. d'acqua acidulata con poche gocce di acido cloridrico, indi precipitato completamente il rame con lenta corrente di idrogeno solforato. Completata la precipitazione, si finì di riempire il matraccio fino al segno con soluzione limpida di H_2S , e dopo avere rimescolato ben bene, se ne filtrarono 50 cc, che vennero evaporati a bagno maria in crogiuolo di platino. Il solfato acido di potassio, residuo, si convertì in solfato neutro con alcuni cristallini di carbonato ammonico, e si pesò. Raddoppiando il peso ottenuto, si ebbe il peso del solfato neutro di potassio contenuto nella quantità adoperata di solfato ramico-po-

tassico. L'errore dovuto al volume del solfuro di rame precipitato, è insignificante.

L'acqua madre di questi cristalli era fortemente acida e conteneva dell'acido fluoridrico libero, perchè una lastrina di vetro tenuta per pochi minuti immersa veniva profondamente intaccata.

Il precipitato prima ottenuto è stato lavato con acqua, indi asciugato fra carta e disseccato, poscia sottoposto a nuovo lavamento per decantazione con acqua calda, fino a tanto che le acque di lavaggio non contenessero più sali potassici, e solo si riesce nell'intento dopo un lungo lavaggio. Nuovamente asciugato e disseccato nel vuoto sull'acido solforico, venne analizzato. Presenta l'aspetto dell'ossifluoruro ramico, che si ottiene per riscaldamento della soluzione acquosa del fluoruro, cioè di una polvere verde-chiaro, perfettamente amorfa, che calcinata svolge acido fluoridrico, trasformandosi in ossido nero, ma la trasformazione non è completa, rimanendo sempre piccole quantità di fluoro nel residuo calcinato.

All'analisi diede il seguente risultato:

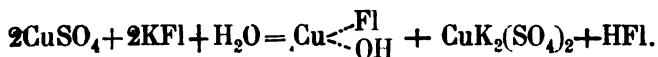
Gr. 0,3406 di sostanza diedero gr. 0,2719 di CuO e gr. 0,1253 di CuF_2 ,
ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per CuFIOH
Cu	63,38	63,81
Fl	18,15	19,09

È quindi lo stesso ossifluoruro del quale Berzelius determinò l'acqua.

Adoperai il cloruro ramico invece del solfato, ma la reazione presentò lo stesso andamento; si formò immediatamente l'ossifluoruro. Però la soluzione azzurra filtrata, col raffreddamento non lasciava depositare un cloruro ramico-potassico, e tentando di concentrarla, anche a temperatura di 50-60°, s'intorbidava e si depositava una polvere verde che non analizzai, ma dall'aspetto supposi essere l'ossifluoruro.

La reazione che ha luogo fra fluoruro di potassio e solfato ramico si può rappresentare coll'equazione seguente:



Niente di strano che l'ossifluoruro preesista in presenza di acido fluoridrico libero, perchè quando si satura una soluzione acquosa di detto acido con dell'ossido o del carbonato ramico, molto

prima che l'acido sia saturato si deposita l'ossifluoruro insolubile.

Preparai il fluoruro ramico disciogliendo il carbonato di rame puro nella soluzione acquosa di acido fluoridrico, ottenuto colla calcinazione del fluoridrato di potassio e senza concentrare la soluzione acquosa, perchè sempre si separava dall'ossifluoruro, precipitavo il fluoruro aggiungendo dell' alcole concentrato. In tal modo speravo anche di ottenerlo anidro. Il precipitato cristallino lavava due o tre volte per decantazione con alcole a 95°, freddo, indi asciugavo rapidamente fra carta e dissecavo nel vuoto sull'acido solforico.

Il fluoruro ramico preparato a questo modo si aveva sotto forma di una polvere leggermente azzurra, microcristallina, poco solubile nell'acqua fredda, e conteneva due molecole di acqua di cristallizzazione che dosai indirettamente per differenza.

Gr. 0,4898 di sale secco nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,2853 di CuO e gr. 0,2773 di CaF_2 .

	Trovato	Calcolato per $\text{CuF}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
Cu per 100	46,54	46,18
Fl	27,5	27,63
H_2O per differenza	25,96	26,19

Se si conserva il fluoruro ramico dissecato in recipiente di vetro, dopo poco tempo (4,5 giorni) si trasforma in ossifluoruro svolgendo acido fluoridrico; la boccia di vetro viene profondamente intaccata, e la massa diventa un po' umida. La stessa decomposizione ha luogo molto più lentamente conservandolo in recipienti di platino, in ambiente secco; ripigliando con acqua il fluoruro conservato, rimane un residuo verde insolubile di ossifluoruro.

Azione dell'ammoniaca.

Il fluoruro ramico, contenente due molecole d'acqua di cristallizzazione, sottoposto all'azione di una corrente d'ammoniaca, perfettamente dissecata, si trasforma in una massa colorata nell'azzurro proprio dei composti cupro-ammonici, ma nello stesso tempo si separa dall'acqua e si forma del fluoruro ammonico. La reazione determina un'elevazione di temperatura, ed è quindi necessario raffreddare con acqua il recipiente contenente il fluoruro.

Ecco i risultati ottenuti:

Gr. 1,1963 di fluoruro ramico assorbono alla temperatura di 18° gr. 0,580 d'ammoniaca.

Gr. 1,2853 di fluoruro ramico assorbono alla temperatura di 16° gr. 0,634 d'ammoniaca.

Riportando a 100 parti di fluoruro l'ammoniaca assorbita, si ha:

	I	II
H ₃ N	48,4	49,3

Lasciavo reagire l'ammoniaca fino a tanto che due pesate successive, dopo mezz'ora d'azione, non differenziassero più che di pochi milligrammi; scacciavo allora l'ammoniaca, che riempiva l'apparecchio, con corrente d'aria secca e ripesava.

La quantità d'ammoniaca assorbita è la somma della quantità occorrente per formare un composto cupro-ammonico dell'ossifluoruro di rame, che, come vedremo in seguito, si forma; della quantità assorbita dall'acqua messa in libertà in prima fase di reazione; della quantità occorrente alla formazione di fluoruro ammonico, e finalmente della piccola quantità che assorbe il fluoruro ammonico.

Il prodotto della reazione si scioglieva completamente nell'acqua con intensa colorazione azzurra.

Tentai di isolare il composto ossifluorocuprammonico, e perciò divisi la soluzione in due porzioni.

Ad una aggiunsi dell'alcole concentrato, ed ottenni immediatamente un precipitato polverulento, bianco-azzurrognolo, che, appena precipitato, non si discioglieva più nell'acqua; ma il rame non passò tutto nel precipitato. Il liquido alcoolico rimase colorato in bell'azzurro, proprio dei composti cuprammonici. Separai il precipitato per filtrazione e lo lavai con alcole a 95° fino a che tutta l'ammoniaca fosse eliminata: asciugai fra carta e disseccai nel vuoto, prima sulla calce anidra, poi sull'acido solforico per più giorni (1).

Ottenni una polvere leggermente colorata in azzurro, insolubile nell'acqua, che, esaminata al microscopio, non presentava nulla di cristallino. L'analisi qualitativa m'indicò contenere solo rame, fluoro ed acqua, ed essere perfettamente priva di ammoniaca.

Quantitativamente ottenni il seguente risultato:

Gr. 0,1939 di sostanza diedero gr. 0,154 di CuO e gr. 0,0725 di CaF₂,

(1) Durante il disseccamento sull'acido solforico non si osservò sviluppo di ammoniaca e formazione di solfato ammonico.

ossia in 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Fl} \end{smallmatrix}$
Cu	63,44	63,81
Fl	18,51	19,09

È quindi l'ossifluoruro.

La soluzione alcoolica, abbandonata a sè per una notte, si conservò limpida, ma appena venne riscaldata a 40-50° s'intorbidò, depositandosi una polvere azzurrognola e scolorandosi. Raccolto il precipitato sopra un filtro, si lavò con acqua fino a completa eliminazione di ammoniaca, indi asciugato, si disseccò nel vuoto sulla calce. Presentava l'aspetto dell'ossifluoruro prima ottenuto, e difatti la determinazione del rame mi dimostrò avere tra le mani lo stesso composto.

Gr. 0,1996 di sostanza secca nel vuoto su CaO diedero gr. 0,1592 di Cu O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Fl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
Cu	63,62	63,81.

L'altra metà della soluzione del composto cupro-ammonico venne evaporata in cassula di platino, nel vuoto, sull'acido solforico; si svolse dell'ammoniaca, ed il residuo secco si presentava sotto forma di una massa colorata in azzurro chiaro, la quale, trattata con acqua, cedeva del fluoruro d'ammonio. Il residuo insolubile era dell'ossifluoruro di rame.

Gr. 0,2805 di detto residuo disseccato diedero gr. 0,1829 di Cu O.

	Trovato	Calcolato per Cu O H Fl
Cu p. 400	63,25	63,81.

L'ossifluoruro di rame assorbe direttamente l'ammoniaca, e fornisce un composto cupro-ammonico molto instabile.

Per dosare la quantità d'ammoniaca assorbita, pesavo dell'ossifluoruro in una navicella, e l'introduceva in seguito nel tubo interno di un refrigerante Liebig, nel manicotto del quale circolava continuamente dell'acqua fredda, al fine d'impedire una elevazione di temperatura durante la reazione, e facevo arrivare sull'ossifluoruro, presentante la maggiore superficie possibile ed in strato sot-

tile, una corrente d'ammoniaca secca. L'assorbimento è lento, tanto più verso la fine dell'operazione; al colore verde dell'ossifluoruro subentra una colorazione azzurra del composto cuprammonico.

Ecco i risultati ottenuti:

Grammi 0,990 di ossifluoruro secco assorbono a 15° gr. 0,335 di ammoniaca.

Gr. 0,1458 assorbono a 15° gr. 0,0506 di H_3N .

	I.	II.
H_3N p. 100	33,83	34,70.

Un composto cupro-ammonico contenente due molecole di H_3N e rappresentato dalla formola $Cu\ O\ H\ Fl\ ,\ 2\ H_3N$, richiederebbe: H_3N p. 100 34,17.

I numeri trovati si avvicinano sensibilmente a quelli richiesti dalla teoria, tenendo conto che il composto instabile perde continuamente dell'ammoniaca.

Ripigliando con acqua la massa non si ottiene una soluzione completa, ma rimane una piccola quantità di ossifluoruro insolubile, e la soluzione acquosa col riposo lascia depositare l'ossifluoruro man mano che va scolorandosi, perdendo ammoniaca.

Da quanto ho esposto risulta che la reazione fra l'ammoniaca, ed il fluoruro ramico cristallizzato può rappresentarsi coll'equazione:

$Cu\ Fl_2, 2H_2O + 3H_3N = CuOHFl(NH_2)_2 + H_4NFl + H_2O$,
e per la formazione di questi composti si richiederebbe il 37,09 p. 100 di H_3N . L'esperienza diretta mi ha dato che il fluoruro ramico assorbe dal 48 al 49 p. 100 d'ammoniaca. La differenza viene assorbita dall'acqua e dal fluoruro ammonico.

Fluosilicato ramico

Questo sale è stato ottenuto la prima volta da Berzelius, indi studiato specialmente da Marignac (1) e Stolba (2).

L'ho preparato col procedimento indicato da Stolba e mediante due cristallizzazioni dall'acqua l'ho ottenuto in bei cristalli perfettamente puro.

Esiste una divergenza riguardo all'acqua di cristallizzazione che contiene quando venga cristallizzato alla temperatura ordinaria;

(1) *Jahresb.*, 1859.

(2) *Jahresb.*, 1867; *Journ. pr. Chem.*, 102, 7.

Berzellius trovava che conteneva 7 molecole d'acqua, Marignac 6 e Stolba 6 $\frac{1}{2}$.

La determinazione del rame nel sale cristallizzato mi porta a constatare la presenza di 6 molecole d'acqua di cristallizzazione.

Difatti gr. 0,2721 di sale cristallizzato, previo trattamento con BaCl_2 per precipitare l'acido fluosilicico (1), eliminazione dell'eccesso di cloruro con H_2SO_4 e trattamento con NaOH diedero gr. 0,0683 di CuO .

	Trovato	Calcolato per $\text{CuSiF}_6\text{H}_2\text{O}$	$6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$7\text{H}_2\text{O}$
Cu p. 100	20,03	20,26	19,68	19,15.

Una riconferma che il sale contiene $6\text{H}_2\text{O}$ l'ho avuta nel dosamento complessivo della parte che si volatilizza quando venga riscaldato moderatamente.

Gr. 1,5833 di sale cristallizzato e asciugato rapidamente fra carta riscaldati a $130-140^\circ$ perdettero di peso gr. 1,0725, ossia:

67,74 p. 100.

(1) Il dosamento dell'acido fluosilicico, tanto col cloruro di potassio, come col cloruro baritico, non dà buoni risultati in questo caso speciale. Forse si deve prolungare troppo il lavaggio con alcole a 50° (alcolometro) per eliminare completamente il rame e la quantità di K_2SiF_6 o di BaSiF_6 che si scioglie è troppo grande. Pel caso del sale potassico la perdita può andare fino al 15 per 100; pel sale baritico oscilla fra il 3 e 4 p. 100.

In un saggio di dosamento col cloruro baritico ottenni un risultato che dopo, per quanti tentativi abbia fatto, non mi riuscì più di avere.

Gr. 0,4725 di fluosilicato ramico cristallizzato vennero sciolti in circa 100 c. c. di acqua, indi trattati con un eccesso di BaCl_2 , ed aggiunto egual volume di alcole a 95° , riscaldata la mescolanza a $30-40^\circ$ per 3 o 4 ore, e poi lasciata in riposo per 3 a 4 giorni. Raccolto il precipitato su un filtro, l'ho lavato con alcole a 50° , freddo, fino a tanto che l'alcool di lavaggio non desse più reazione di cloruri col nitrato d'argento.

Disseccato a 100° il precipitato pesava gr. 0,7279.

Se si calcola che il precipitato sia BaSiF_6 , allora

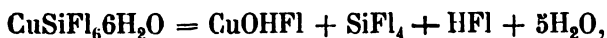
SiF_6 p. 100 78,30,

ma se si ammette che il precipitato sia un sale doppio $\text{BaSiF}_6, \text{BaCl}_2$, allora si avrebbe:

	Teoria per $\text{CuSiF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$
SiF_6 p. 100	44,91
	45,30.

Questo precipitato fatto bollire con acqua cedeva del cloruro baritico in grande quantità, e anche nelle ultime frazioni del residuo lavato, il nitrato d'argento svelava sempre presenza di cloruri in piccola quantità. L'ammissione quindi che il precipitato ottenuto sia il sale doppio sopradetto ha qualche fondamento, ma, ripeto, ho inutilmente tentato di riprepararlo.

I prodotti di decomposizione che si svolgono sotto forma gassosa sono fluoruro di silicio, acido fluoridrico, acqua, e rimane come residuo dell'ossifluoruro di rame. La decomposizione per mezzo di un leggero riscaldamento del fluosilicato ramico può essere rappresentata dall'equazione:



e la parte volatile $\text{SiFl}_4 + \text{HFl} + 5\text{H}_2\text{O}$ ammonta appunto a 68,27 per 100 del fluosilicato cristallizzato. Se il fluosilicato contenesse $6\frac{1}{2}$ mol. d'acqua, la perdita sarebbe 69,14 p. 100, per 7 molecole 69,98 p. 100.

Il residuo del disseccamento di colore verde è ossifluoruro di rame, e difatti diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,5108 diedero gr. 0,4084 di CuO , ossia in 100 parti:

Cu 63,62

Teoria per CuOHFl

63,81.

Riscaldato a $80-90^\circ$, il fluosilicato ramico perde $2\text{H}_2\text{O}$, ma in seguito il peso rimane costante se non si eleva la temperatura a 100° , ed allora incomincia a decomporsi; le stesse due molecole d'acqua perde nel vuoto sull'acido solforico, come già aveva riconosciuto Berzelius.

Azione dell'ammoniaca.

Il fluosilicato ramico adoperato era stato disseccato nel vuoto sull'acido solforico, e quindi conteneva $4\text{H}_2\text{O}$.

La reazione fra ammoniaca e detto sale è anche in questo caso complessa, non si formano composti cupro-ammonici dell'acido fluosilicico, ma avviene subito separazione d'acqua.

La quantità d'ammoniaca assorbita oscilla fra il 43,2 ed il 44 p. 100, la reazione essendo stata fatta alla temperatura di 14° .

Il prodotto della reazione presentante un bel colore azzurro si riprese con acqua: rimase una massa azzurra indisciolta formata da silice gelatinosa che riteneva quasi tutto il composto cupro-ammonico. Per sciogliere questo composto cuprico bisognava adoperare una soluzione diluita d'ammoniaca, ma nemmeno si riusciva ad estrarlo completamente, rimanendo sempre la silice colorata in azzurro pallido. Lavata con acido cloridrico diluitissimo, indi con acqua la silice divenne bianchissima, e diede tutte le sue reazioni. caratteristiche.

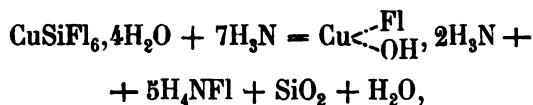
Alla soluzione ammoniacale si aggiunse egual volume di alcole a 95° freddo, e si lasciò in riposo per una notte; all'indomani si filtrò da un pò di silice depositatasi, e si riscaldò leggermente. Si ottenne lo scoloramento del liquido ed il deposito di una polvere azzurro-chiara, che, lavata con acqua fino a completa eliminazione di sali ammoniacali, si riconobbe essere ossifluoruro di rame.

Gr. 0,3153 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,2517 di Cu O.

	Trovato	Calcolato
Cu p. 100	63,74	63,81.

Nelle acque di lavaggio venne comprovata l'esistenza di grandi quantità di fluoruro ammonico.

Da quanto ho esposto si può rappresentare la reazione fra fluosilicato ramico cristallizzato ed ammoniaca coll'equazione seguente:



la quale richiederebbe il 42,8 p. 100 di H_3N , mentre l'esperienza mi dava il 43,2-44 p. 100. La quantità in più di H_3N è stata assorbita dall'acqua e dal fluoruro d'ammonio.

L'acqua di cristallizzazione dei composti fluorati del rame sottoposti all'azione dell'ammoniaca ha quindi un'influenza grande sulla reazione, deviandone affatto l'andamento normale, cioè la formazione di composti cupro-ammonici diretti. Forse tali composti si otterrebbero partendo da sali fluorati anidri, che si dovrebbero preparare per via secca, e la preparazione dei quali richiede apparati di platino che io non ho a disposizione.

Mi rimane a studiare il comportamento del fluoborato ramico coll'ammoniaca, e sto preparandomi il materiale occorrente.

Messina — R. Università.

**Sopra un nuovo elettromotore fondato sulla ossidazione
a freddo, del carbone;**

nota di A. BARTOLI e G. PAPASOGLI

1. In questa breve nota studieremo le condizioni nelle quali il carbone di storta o di legno, anche convenientemente purificato per l'azione a caldo del cloro, può costituire alla ordinaria temperatura l'elemento negativo ossia l'elemento attaccato di un elettromotore, formandosi in conseguenza del suo consumo dei vari composti organici alcuni dei quali assai importanti.

L'origine di queste nostre ricerche rimonta a varii anni or sono, e ci piace qui di accennarla. Avendo noi osservato che il carbone ordinario e la grafite impiegati come elettrodi positivi, in quasi tutti gli elettroliti rapidamente si consumano, dando luogo a vari composti organici, e d'altra parte altri studi di ordine calorimetrico avendoci persuasi come tale consumo, si compiesse con sviluppo di calore, fummo condotti grado a grado a intraprendere e compiere le esperienze i cui risultati ora qui esporremo.

Ricorderemo prima che così il carbone di storta o di legna come la grafite, impiegati come elettrodo positivo in tutte le soluzioni degli idrati, carbonati e bicarbonati alcalini, formano oltre l'anidride carbonica e l'ossido di carbonio, gli acidi mellico, idromellico, ecc. mentre invece il carbone di legna o di storta impiegati come elettrodi positivi in quasi tutte le soluzioni di acidi minerali ed organici e dei sali minerali ed organici, danno luogo, oltre ai soliti gaz, ad un nuovo composto che da noi fu chiamato mellogeno, la cui proprietà più saliente è quella di trasformarsi sotto l'azione degli ossidanti in acido mellico ed in altri acidi benzo-carbonici, trasformazione che è accompagnata da forte svolgimento di calore. Ricorderemo anche che nelle soluzioni degli stessi acidi e degli stessi sali la grafite consumandosi dà luogo alla formazione di ossido grafítico e forse anche di ossido idrografítico.

Cercammo perciò di determinare la forza elettromotrice delle varie specie di carboni accoppiati al platino ed all'oro immersi in vari elettroliti. I risultati di queste misure furono così favorevoli, che potemmo dopo breve tempo costruire un debole elettromotore,

ma pure assai costante per mandare per varii mesi senza interruzione una suoneria elettrica.

2. *Misura delle forze elettromotrici.*

Questa venne fatta a circuito aperto per evitare le diminuzioni dovute a polarizzazione galvanica. I metodi impiegati sono stati due 1. Quello dell'elettrometro Thomson 2. Quello immaginato e adoperato già da uno di noi nello studio delle polarità galvaniche: e questo secondo metodo se uguaglia il primo nella prontezza della misura lo supera al certo nella sicurezza della determinazione.

Il primo metodo è troppo noto perchè si abbia qui a descrivere: del secondo poi una lunga descrizione è data nelle due memorie che qui sotto citiamo ed alle quali rimandiamo il lettore (1).

A noi basterà aggiungere che i due metodi hanno dati numeri quasi identici e senz'altro passiamo ai risultati ottenuti.

3. *Soluzioni acide e saline.*

Fu sperimentato colle soluzioni diluite o concentrate di acido solforico, cloridrico, acetico, nitrico, cromico, ecc. e colle soluzioni diluite e concentrate di solfati, nitrati, clorati, cromati, bicromati, permanganati alcalini. In tutti i casi non si osservò sensibile forza elettromotrice fra il platino o l'oro purissimi e il carbone di storta o di legna o la grafite, immersi nello stesso liquido: purchè ben s'intende, in tali esperienze si avesse cura di garantirsi dalle correnti di polarizzazione.

In tali esperienze come in tutte le altre che qui si riferiscono, i carboni impiegati erano assai lunghi, e s'immergevano per un quarto circa della loro lunghezza nel liquido: alla parte superiore erano fasciati con fila di platino per mezzo del quale comunicavano con l'interruttore o con l'elettrometro.

4. *Soluzioni alcaline.*

Nelle soluzioni di soda o di potassa di densità da 1,1 ad 1,3, il carbone di storta o di legna si comporta come elemento negativo

(1) Bartoli. Le leggi delle polarità galvaniche, Atti della R. Acc. dei Lincei, 1880. Sopra un nuovo interruttore a periodo costante; Atti della R. Accademia dei Lincei 1882.

rispetto all'oro od al platino chimicamente puri. La forza elettromotrice variabile un po' da carbone a carbone, misurata dopo 24 ore di immersione degli elettrodi completamente depolarizzati è stata da 0,06 a 0,17 (quella dell'elemento Daniell essendo presa per unità).

Con la grafite di Ceylan purificata si sono ottenute forze elettromotrici leggermente più piccole.

Impiegando soluzioni di carbonato sodico o di carbonato potassico si sono ottenute deboli forze elettromotrici se i carboni erano nuovi; assai forti e variabili da 0,10 a 0,17 (Daniell) se i carboni erano stati previamente imbevuti di una soluzione di idrato sodico o di idrato potassico.

5. *Ipocloriti alcalini.*

Gli ipocloriti erano preparati coll'aggiungere una soluzione satura a 40° di carbonato sodico o platino ad un'altra già satura di ipoclorito calcico inglese (del commercio): si aggiungeva la soluzione di carbonato piuttosto in eccesso poi si lasciava depositare, si decantava e si filtrava per amianto. Si avevano così delle soluzioni d'ipocloriti assai dense, le quali contenevano però forti quantità di cloruro alcalino. I carboni di storta o di legna purificati per l'azione del cloro ad altissima temperatura, uniti all'oro od al platino chimicamente puro davano con le soluzioni degli ipocloriti alcalini una forza elettromotrice assai rilevante, il carbone facendo da elettrodo negativo. Questa forza elettromotrice misurata dopo qualche giorno d'immersione della coppia nel liquido è giunta fino a 0,4 ed anche fino a 0,5 (Daniell), impiegando soluzioni molto concentrate d'ipocloriti. La grafite impiegata in luogo del carbone di storta ha dato forza elettromotrice dello stesso senso, ma un po' minore.

Bisogna però osservare che anche pel carbone ordinario la forza elettromotrice massima variava un po' da campione a campione: cresceva sempre fino a raggiungere un valore massimo dopo lunga durata d'immersione.

Il carbone di storta che non è attaccato dalle soluzioni anche concentrate d'ipoclorito alcalino, è invece rapidamente attaccato quando il carbone comunica elettricamente all'esterno con una lamina d'oro o di platino, immersa nello stesso liquido. Impiegando dei bastoncini di carbone di storta da luce elettrica, questi si sono interamente disfatti nella parte immersa: dopo un mese circa di

azione al fondo del vaso si è trovato un sedimento nero costituito da polvere di carbone, mentre il liquido aveva preso un color giallo vinoso intenso: nel liquido abbiamo trovato in copia acido mellico ed i soliti acidi benzo ed idrobenzocarbonici, che si ottengono elettrolizzando le soluzioni alcaline con elettrodi di carbone (1). Questa esperienza è stata da noi ripetuta più volte, sempre con lo stesso esito.

6. *Influenza della temperatura.*

Abbiamo anche cercato quale influenza avesse la temperatura sulla forza elettromotrice della coppia oro-carbone, ovvero platino-carbone di varie specie, immersa, nell'ipoclorito.

Abbiamo trovato che la forza elettromotrice cresceva con la temperatura.

Così in una esperienza abbiamo trovato.

Oro — Carbone di storta, immersi in una soluzione concentrata d'ipoclorito sodico.

Temperatura	Forza elettromotrice	
+ 14°	0,18	Daniell
+ 56°	0,21	Daniell
+ 92°	0,26	Daniell
+ 100°	0,27	Daniell

Col raffreddamento la forza elettromotrice è ritornata allo stesso valore iniziale.

La coppia oro-grafite Ceylan, immersa nello stesso ipoclorito ha dato risultati quasi uguali.

7. *Ipoclorito calcico.*

Anche con le soluzioni di ipoclorito calcico, il carbone di storta o la grafite si comportano come elemento negativo rispetto all'oro od al platino purissimo.

(1) Bartoli e Papasogli, *Gazzetta Chimica*, Anni 1881, 82, 83 e Nuovo Cimento anni 1880, 81, 82, 83 ecc.

Si sono ottenute forze elettromotrici variabili da 0,10 a 0,20 Daniell con ipoclorito poco concentrato.

8. *Altre specie di carboni.*

La brace, la lignite, ecc. ed in generale tutte le sostanze carbonose che non hanno subito l'influenza di alta temperatura sono cattive conduttrici dell'elettricità. Ma nello stesso tempo queste stesse sostanze sono fortemente ossidate a freddo dagli ipocloriti con forte svolgimento di calore e con formazione di varii composti organici (1) fra i quali abbondano l'acido carbonico e l'acido ossalico.

Si può riuscire a rendere conduttrici queste sostanze impastandole, dopo averle polverizzate insieme, con un peso uguale od anche assai minore di grafite di Ceylan (2) mescolata, ad asfalto, o da colofonia ecc. Si può ottenere così una miscela che convenientemente riscaldata e resa omogenea, ha dopo il raffreddamento una sufficiente coesione ed una bastante conducibilità da poter servire come elemento negativo di una pila, dove l'altro elemento è il platino o l'oro, e il liquido è l'ipoclorito sodico o potassico. Anche in questo caso si ottiene una forza elettromotrice variabile da 0,1 a 0,2 circa, il carbone facendo da elettrodo negativo.

9. Abbiamo anche modificato le condizioni dell'esperienza, circondando l'elemento positivo (oro o platino) di un liquido convenientemente scelto, separato coll'intermezzo di un setto poroso, dall'ipoclorito che doveva attaccare il carbone. Abbiamo così potuto trovare scegliendo convenientemente i liquidi, una disposizione tale, da avere un elettromotore assai costante, tale cioè da potere far funzionare per mesi intieri una piccola soneria elettrica. Ma qui più che tutto ci preme avere stabilito come per l'ossidazione a freddo dei carboni si possano costituire degli elettromotori, i prodotti

(1) In un'altra memoria descriveremo a lungo i prodotti della ossidazione delle varie specie di carboni, per mezzo degli ipocloriti.

(2) Uno di noi aveva da molto tempo osservato che un impasto di grafite, polverizzata finamente, con due parti di cera e stearina, conduce assai bene l'elettricità.

Bartoli: Le leggi delle polarità galvaniche, R. Accademia dei Lincei 1890.

dell'ossidazione essendo organici e ci pare questo un fatto di non piccola importanza teorica.

È reso così possibile eseguire del lavoro per l'ossidazione a freddo del carbonio, con un processo diverso, ma pure non essenzialmente differente da quello che si compie nella vita animale.

Dal Gabinetto Fisico dell'Istituto Tecnico di Firenze, dicembre 1883.

**Sulla elettrolisi delle soluzioni di fenolo
con elettrodi di carbone e di platino;**

memoria di A. BARTOLI e G. PAPASOGLI.

Nell'anno 1884, nel tomo XI di questo giornale pubblicammo una nota « *Sintesi di vari e nuovi composti organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua ecc* » nella quale si accennò alla elettrolisi del fenolo sciolto nell'idrato potassico impiegando elettrodi di carbone. Avendo in questo tempo ripetuta più volte l'esperienza variando la natura dell'alcali e quella degli elettrodi, riferiamo quanto ci fu dato osservare (1).

*Elettrolisi, con elettrodi di carbone di storta, delle soluzioni
di fenolo nell'idrato potassico.*

Furon sottoposti all'azione della corrente grammi 400 di fenolo purissimo cristallizzato sciolto in 4 litri di acqua stillata, addizionata di grammi 400 di idrato potassico puro.

La pila era composta di 4 grandi elementi Bunsen; gli elettrodi erano, il positivo di carbone di storta purificato per l'azione del cloro ad altissima temperatura, ed il negativo una lastra di platino; la corrente passò per un mese e la pila ogni 5 giorni era rinnovata.

(1) L'elettrolisi delle soluzioni fenoliche non è ancora stata studiata nemmeno nel caso in cui gli elettrodi sono di platino.

Si conoscono soltanto le elettrolisi fatte dal Bunge del nitrofenato e del triclorofenato, in questi casi al polo negativo si svolge idrogeno ed al positivo si accumula il nitro o clorofenol e si svolge ossigeno. (Vedi Watt's Dictionary of Chemistry vol. VIII, pag. 710) Renard elettrolizzando il toluene con elettrodi di platino ottenne il fenoso $C_6H_5(OH)_6$ *Comptes Rendus* 1881 tomo 92 pag. 965.

Durante il passaggio della corrente si sviluppava un'abbondante quantità di gas al polo negativo, mentre al positivo lo sviluppo era lento e l'elettrodo di carbone si disgregava con facilità assottigliandosi, nella parte immersa, uniformemente. Al fondo del voltmetro si depose un sedimento nero ed il liquido sollecitamente acquistò un intenso color bruno.

Sospesa l'esperienza trovammo il liquido sempre alcalino, lo separammo per filtrazione dal deposito nero che era costituito da carbone e mellogeno, e vi aggiungemmo acido cloridrico in piccolo eccesso. L'acido determinò nel liquido alcalino un abbondante sviluppo di acido carbonico prodotto dalla ossidazione dell'elettrolite più che da quella dell'elettrodo, ed un voluminoso precipitato A di colore quasi nero. Il liquido acido dal quale fu estratto A rimase leggermente colorato, si evaporò a b. m. sino a secco ed il residuo salino fu trattato ripetutamente con etere che sciolse una sostanza siropposa D.

Dopo aver lavata ripetutamente la sostanza A con acqua, si mise nel vuoto e si seccò su acido solforico; ridotta in polvere si lavò più e più volte con etere, nella quale è insolubile; quindi si sciolse nell'alcol assoluto, per toglier le tracce di cloruro potassico che poteva contenere, e dopo aver filtrata la soluzione (la filtrazione è molto lenta) si diluì con acqua e si precipitò con qualche cent: cub: di acido cloridrico. Il precipitato, dopo aver ripetuto più volte questo modo di purificazione, fu ben lavato con acqua e posto a seccare. (1)

Proprietà della sostanza A. È solida, incristallizzabile, nera, lucente, friabile, nel seccare si agglomera, non fonde. Distillandola in piccolo tubetto, si ottengono poche goccioline di un liquido oleoso, che ha reazione acida ed un odore fenico ma la più gran parte resta nel tubo come un carbone soffice lucente.

La densità di A è maggiore di quella dell'acqua e vi è insolubile come nell'etere, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, nel benzolo, nell'acido acetico puro; è solubile negli alcoli metilico, etilico, un poco nell'amilico, è molto solubile nell'acetone e nelle soluzioni degli idrati alcalini. Le sue soluzioni concentrate sono

(1) I prodotti ottenuti in tutte le ricerche elettrolitiche delle quali in questa nota si fa parola sono poco suscettibili, per la loro natura, di una perfetta purificazione. Abbiamo fatto tutto il possibile per averli purissimi ma le differenze ottenute nelle analisi di alcuni prodotti, mostrano ch'è difficile ottenerli tali.

di color quasi nero, hanno reazione acida e spostano l'acido carbonico dai carbonati alcalini e terroso alcalini.

La soluzione alcolica non vien precipitata dall'acqua, ma se questa è acidula si produce subito un precipitato fioccoso nero. È solubile a freddo, nell'acido solforico, e nitrico concentrati. Col nitrico bollente si ottiene dell'acido picrico.

Le sue combinazioni con gli alcali non sono cristalline, sono solubilissime nell'acqua, insolubili nell'alcol. Le soluzioni acquose danno un precipitato nero con i sali di zinco, rame, ferro, manganese, bario, calcio ecc. Riducono a caldo con facilità il liquido di Feheling.

Il nitrato d'argento aggiunto alla soluzione del sale alcalino di A. rende il liquido fluorescente; visto per trasparenza conserva il color rossoscuro, mentre visto per riflessione è blu. Il fenomeno del dicroismo si ottiene solo quando si usa il nitrato; con l'acetato ad il solfato dello stesso metallo non si manifesta il fenomeno. Acidulando, con acido nitrico o solforico, il liquido fluorescente si ottiene un precipitato che seccato ha l'aspetto metallico, ricorda la pirite. Questo prodotto si scioglie nell'acqua ammoniacale conservando la fluorescenza: esso contiene argento.

La sostanza acida A bollita prolungatamente con acqua pura o meglio acidulata, si scinde in due prodotti B e C.

Composizione di A. Dopo aver purificata più volta A, lavandola con acqua, con etere, sciogliendola nell'alcol e riprecipitandola con gli acidi, la analizzammo.

Tenuta alla temperatura di 100° C. se è stata per lungo tempo sopra acido solforico, non perde di peso e non lo cambia che verso 140° C: a temperature più elevate la perdita è continua, sembra che si alteri.

1° Gr. 0,413 di A secca a 100° C dettero gr. 0,999 di CO₂ e gr. 0,155 di H₂O, onde.

$$C \% = 66,01 \quad H \% = 4,17$$

2° Gr. 0,534 dettero gr. 1,294 di CO₂ e gr. 0,196 di H₂O, onde

$$C \% 66,086 \quad H \% 4,076$$

3° Gr. 0,325 dettero gr. 0,785 di CO₂ e gr. 0,122 di H₂O, onde

$$C \% = 65,84 \quad H \% = 4,17$$

Alla sostanza A corrisponderebbe la formola empirica C₆₅H₄₈O₂₂ che contiene 66,046 di C % e 4,149 di H %, formola che vien confermata dalle analisi delle combinazioni metalliche: come sotto si dice.

Determinazione dei composti metallici di A.

Il *sale potassico* è nero, lucente, friabile, non cristallizza. Si può ottenere in due maniere: 1° saturando una soluzione acquosa di potassa con A. 2° trattando una soluzione alcolica di A con una soluzione alcolica di potassa che subito dà un precipitato nero, questo è modo più sollecito e migliore. Il prodotto potassico ottenuto nei due modi ha dato sempre all'analisi lo stesso risultato.

1° Gr. 0,392 di sale potassico secco su H_2SO_4 dettero gr. 0,087 di KNO_3 , cioè

$$K \% = 8,58$$

2° Gr. 0,425 dettero gr. 0,100 di KNO_3 , cioè

$$K \% = 9,10$$

3° Gr. 0,306 dettero gr. 0,0762 di KNO_3 , cioè

$$K \% = 9,10 (1)$$

Il composto $C_{65}H_{45}K_3O_{22}$ contiene il 9,06 % di potassio.

Il *sale di piombo*, si preparò per doppia decomposizione, dal sale ammonico di A e l'acetato neutro di piombo. È un precipitato fioccoso nero, che seccato ha l'aspetto nero brillante ed è friabilissimo.

1° Gr. 0,290 di sale di piombo secco a 100° dettero gr. 0,093 di PbO , cioè:

$$Pb \% = 29,77$$

2° Gr. 0,178 dettero gr. 0,057 di PbO , cioè:

$$Pb \% = 29,60$$

3° Gr. 0,244, dettero gr. 0,078 di PbO cioè:

$$Pb \% = 29,67$$

Il composto $(C_{65}H_{45}O_{22})_2Pb_3 + 2PbO$ contiene il 30,53 % di Pb.

Il *sale di rame*, ottennto dal sale ammonico di A e dal solfato di rame, è un prodotto insolubile, nero lucido, friabilissimo.

1° Gr. 0,367 di sale di rame secco a 100° dettero gr. 0,066 di CuO , cioè:

$$Cu \% = 11,32$$

2° Gr. 0,146 dettero gr. 0,021 di CuO , cioè:

$$Cu \% = 11,49$$

Il composto $(C_{65}H_{45}O_{22})_2Cu_3 + 2CuO$ contiene 11,66 % di rame.

Cercammo di analizzare anco il prodotto argentario ma i risultati non furono mai concordanti.

(1) Dosammo il potassio allo stato di nitrato seguendo le norme date dal Fresenius.

Proprietà della sostanza B. Fu preparata scaldando per varie ore alla temperatura di circa 90° C, 50 gr. di A con un litro di acqua leggermente cloridrica, il liquido fu poscia evaporato a bagno maria ed il residuo trattato con etere dens. 0,772, finchè questo non si colorò più. Si ottenne così una sostanza nera brillante non cristallina, infusibile, con tutte le proprietà di A; solo ne differisce per dare, trattando col nitrato d'argento ammoniacale il suo sale ammonico o potassico, un liquido con fluorescenza verdognola, e per non scindersi ulteriormente in altri prodotti quando è stata separata da C.

Composizione di B. Tenuto su acido solforico perde acqua se lo si scalda a + 100°; ad una temperatura di + 160° incomincia a decomporsi.

1° Gr. 0,311 di B secco a 100° dettero gr. 0,752 di CO₂ e gr. 0,110 di H₂O, cioè:

$$C \% = 65,95 \quad H \% = 3,93$$

2° Gr. 0,349 dettero gr. 0,844 di CO₂ e gr. 0,121 di H₂O, cioè:

$$C \% = 65,93 \quad H \% = 3,85$$

3° Gr. 0,335 secco a 150° dettero gr. 0,812 di CO₂ e gr. 0,105 di H₂O, cioè:

$$C \% = 66,11 \quad H \% = 3,48$$

Il composto C₄₄H₃₀O₁₅ contiene 66,16 di C % e 3,76 di H %.

Il *sale potassico* nero, incristallizzabile come quello di A fu ottenuto nello stesso modo di quello. L'analisi dette per

1° Gr. 0,802 di sale secco su H₂SO gr. 0,348 di KNO₃, cioè:

$$K \% = 16,78$$

2. Gr. 0,558 di sale potassico dettero gr. 0,252 di KNO₃, cioè:

$$K \% = 17,47$$

3° Gr. 0,569 sale potassico diedero gr. 0,258 di KNO₃ cioè:

$$K \% = 17,54$$

Il composto C₄₄H₂₆K₄O₁₅ contiene 16,45 di K %.

Il *sale di piombo* ottenuto per doppia decomposizione fra il sale potassico e l'acetato neutro di piombo, ha l'aspetto identico a quello di A, esso però perde tutta l'acqua soltanto alla temperatura di 140° C.

1° Gr. 0,206 di sale piombico seccato a 140° C dettero gr. 0,097 di PbO, cioè:

$$Pb \% = 43,70$$

2° 0,160 dettero gr. 0,075 di PbO, cioè

$$Pb \% = 43,50$$

3° Gr. 0,526 dettero gr. 0,248 di PbO, cioè:

$$\text{Pb } \% = 43,86$$

4° Gr. 0,439 dettero gr. 0,203 di PbO, cioè:

$$\text{Pb } \% = 43,03$$

Il composto $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{Pb}_2\text{O}_{15} + \text{PbO}$ contiene 43,396 % di piombo.

Le analisi del composto argentario di B non furon concordanti.

Proprietà di C. Ottenuto trattando A con l'acqua acidula alla temperatura di 90°. È solido, non cristallizza, fonde a + 60°, scaldato fino a 140° non perde di peso, a temperatura più elevata perde continuamente mandando un grato odore.

È poco solubile nell'acqua fredda, un po' più nella calda, assai solubile nell'alcol e nell'etere. Le soluzioni hanno reazione acida e colore tendente al rosso con fluorescenza verde. Si scioglie negli alcali e le soluzioni calde riducono molto il liquore di Feheling. La fluorescenza sparisce quando si combina alle basi alcaline ma la soluzione ammoniacale addizionata di nitrato d'argento produce col riscaldamento un liquido rosso per trasparenza, e blu per riflessione.

Le sue combinazioni con gli alcali sono intensamente colorate in bruno e non cristallizzano.

Composizione di C

1° Gr. 0,370 di C seccato a 100° C dettero gr. 0,853 di CO_2 , gr. 0,176 di H_2O cioè:

$$\text{C } \% = 62,87 \quad \text{H } \% = 5,28$$

2° Gr. 0,350 dettero gr. 0,811 di CO_2 e gr. 0,173 di H_2O cioè:

$$\text{C } \% = 63,19 \quad \text{H } \% = 5,49$$

3° Gr. 0,213 dettero gr. 0,490 di CO_2 e gr. 0,105 di H_2O , cioè:

$$\text{C } \% = 62,74 \quad \text{H } \% = 5,47$$

4° Gr. 0,214 dettero gr. 0,493 di CO_2 e gr. 0,100 di H_2O , cioè:

$$\text{C } \% = 62,83 \quad \text{H } \% = 5,19$$

Il composto $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ contiene:

$$\text{C } \% = 63,00 \quad \text{H } \% = 5,00$$

Il *sale di piombo*, ottenuto per doppia decomposizione, è un precipitato amorfo che seccato sopra H_2SO_4 non perde più di peso scaldandolo sino a 100° C.

1° Gr. 0,210 di sal di piombo secco su H_2SO_4 dettero gr. 0,0768 di PbO cioè:

$$\text{Pb } \% = 33,94$$

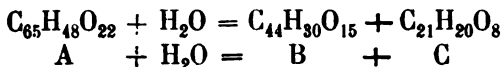
2^a Gr. 0,207 dettero gr. 0,077 di PbO cioè:

$$\text{Pb \%} = 34,49$$

Il composto $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{PbO}_8$ contiene il 34,21 % di piombo.

Le analisi riportate non sono invero molto concordanti ma considerando la qualità delle sostanze studiate, cioè poco suscettibili per loro natura di perfetta purificazione, abbiamo creduto poterle pubblicare.

Lo sdoppiamento della sostanza A per l'azione degli acidi diluiti, e le altre proprietà delle quali sopra s'è tenuta parola, la farebbe ascrivere al gruppo dei glucosidi e lo sdoppiamento può interpretarsi con il seguente schema.



Rammentiamo che nell'elettrolisi del toluene il Renard ottenne il glucoso della serie aromatica ossia il fenoso $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Comptes rendus 1884 t: 92 pag. 965).

Proprietà dell'acido D. Il liquido primitivo dopo il trattamento con l'acido cloridrico, fu evaporato a b: m: sino a secco; insieme ad una gran quantità di cloruro potassico si ottenne mescolato al sale potassico l'acido D che separammo dal sale per mezzo dell'etere. Evaporata la soluzione eterea e purificato il residuo che non era abbondante da un po' d'acido cloridrico che v'era rimasto, fu sciolto in acqua e ridotto a sale di piombo, che fu decomposto con l'idrogeno solforato. Si ottenne una sostanza di color rosso scuro, trasparente, incristallizzabile, con un grato odore simile per questo e per l'aspetto alla conserva di tamarindo. Il suo sapore è acido ed astringente, fonde a $+ 93^\circ$, a più elevata temperatura manda fumi bianchi che irritano la gola ed eccitano la tosse, ed infine rigonfia e lascia un abbondante residuo carbonoso molto soffice.

È solubile nell'acqua, alcol, etere, come pure negli alcoli metilico, etilico, amilico, nell'acetone, nell'acido acetico, solforico concentrato e negli alcali. È insolubile nel cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio, terebentina. Le soluzioni sono tutte colorate in rosso scuro con fluorescenza verde, riducono il liquor di Feheling, riducono il sublimato corrosivo a calomelano, trasformano i sali ferrici in ferrosi (non si avverte colorazione speciale) e riducono i sali d'oro. La soluzione ammoniacale, con ammoniaca in eccesso, riduce a caldo il nitrato d'argento, depositandolo allo stato speculare sulle pareti del tubo. L'acido nitrico bollente lo attacca, ma non si produce acido picrico.

Composizione dell'acido D seccato a 100° C.

1^a Gr. 0,526 dettero gr. 1,042 di CO₂ e gr. 0,204 di H₂O,
cioè:

$$C \% = 54,03 \quad H \% = 4,31$$

2^a Gr. 0,2617 dettero gr. 0,514 di CO₂ e gr. 0,103 di H₂O,
cioè:

$$C \% = 53,59 \quad H \% = 4,37$$

3^a Gr. 0,320 dettero gr. 0,635 di CO₂ e gr. 0,125 di H₂O,
cioè:

$$C \% = 54,10 \quad H \% = 4,35$$

Il composto C₇H₆O₄ contiene.

$$C \% = 54,45 \quad H \% = 3,89$$

I diversi sali dei quali diamo la composizione, furono tutti ottenuti dal sale ammonico di D, che è ben cristallino. I cristalli sono sottili prismi, colorati in rosso.

Sale d'argento. È bianco, amorfo. Dopo averlo seccato sotto campana in presenza di H₂SO₄ non perde di peso se si riscalda a 100° C.

1^a Gr. 0,3895 di sale d'argento dettero gr. 0,2267 di Ag cioè:

$$Ag \% = 58,13$$

2^a Gr. 0,283 dettero gr. 0,164 di Ag cioè:

$$Ag \% = 57,95$$

3^a Gr. 0,260 dettero gr. 0,151 di Ag cioè:

$$Ag \% = 58,08$$

Il composto C₇H₄Ag₂O₄ contiene 58,47 % di Ag.

Sale di bario. Precipitato bianco. Questo sale perde acqua a 100° e nuovamente a 140°: da 150° a 200° non perde più di peso.

1^a Gr. 0,321 di sale seccato a 190° dettero gr. 0,221 di BaCO₃ cioè:

$$Ba \% = 47,89$$

2^a Gr. 0,256 dettero gr. 0,177 di BaCO₃ cioè:

$$Ba \% = 48,10$$

Il composto C₇H₄BaO₄ contiene 47,40 % di Ba.

Sal di piombo. Questo sale a 120° perde tutta l'acqua: a 150° perde di nuovo e seguita con l'aumentare della temperatura decomponendosi.

1^a Gr. 0,3715 di sale secco a 120° dettero gr. 0,230 di PbO cioè:

$$Pb \% = 57,47$$

2^a Gr. 0,4695 dettero gr. 0,2905 di PbO cioè:

$$Pb \% = 57,44$$

3^a Gr. 0,351 dettero gr. 0,216 di PbO cioè:

$$Pb \% = 57,12$$

4^a Gr. 0,876 dettero gr. 0,2335 di PbO cioè:

$$\text{Pb } \% = 57,64$$

Il composto $\text{C}_7\text{H}_4\text{PbO}_4$ contiene 57,65, % di Pb.

Di questo sale di piombo ne determinammo anco il carbonio e l'idrogeno ed eccone i risultati.

1^a Gr. 0,205 sal di Pb secco a 120° dettero gr. 0,175 di CO_2 e gr. 0,031 di H_2O , cioè:

$$\text{C } \% = 23,28 \quad \text{H } \% = 1,68$$

2^a Gr. 0,444 dettero gr. 0,373 di CO_2 e gr. 0,058 di H_2O , cioè:

$$\text{C } \% = 22,91 \quad \text{H } \% = 1,45$$

3^a Gr. 0,667 dettero gr. 0,550 CO_2 e gr. 0,076 di H_2O , cioè:

$$\text{C } \% 22,49 \quad \text{H } \% 1,27$$

Il composto $\text{C}_7\text{H}_6\text{PbO}_4$ contiene.

$$\text{C } \% = 23,39 \quad \text{H } \% 1,12$$

Da quanto si è detto risulta che questo prodotto D. ha una composizione analoga a quella degli acidi *diossibenzoici* dei quali alcuni furono studiati dal Remsen, dal Barth e Senofer, dall'Asher ecc, e per le sue reazioni può ascriversi fra quelli che non danno colorazione in presenza del cloruro ferrico e che precipitano con l'acetato di piombo.

II. *Elettrolisi con elettrodi di carbone di storta delle soluzioni di fenolo nell'idrato sodico.*

L'elettrolite era costituito da una soluzione di gr. 150 di fenolo puro e gr. 254 di soda caustica in un litro circa d'acqua stillata.

L'elettrodo positivo era formato da due grossi carboni di storta previamente purificati con gli acidi e poi col cloro ad alta temperatura. Quello negativo era una lastra di platino. La pila era di 4 grandi elementi Bunsen e rinnovata ogni tre giorni: la corrente passò circa per un mese. Durante il passaggio della corrente osservammo debolissimo svolgimento gassoso dal carbone, mentre abbondante era il gas che si svolgeva dal platino. Il liquido si colorò subito e dopo poche ore era nero, la superficie era ricoperta da densa schiuma. Il carbone si consumò molto: a fin d'esperienza aveva perduto di peso varie centinaia di grammi; al fondo del voltmetro si raccolse un abbondante deposito nero costituito da una mescolanza di carbone e mellogeno.

Il liquido del voltmetro fu filtrato, ed acidulato con HCl; si

ottenne sviluppo di CO_2 ed un precipitato fioccoso nero α si che raccolse su filtro. Nel liquido trovammo lo stesso acido D che abbiamo descritto nell'esperienza precedente.

Proprietà di α . Dopo averla lavata ripetutamente con acqua e quindi con etere fu messa a seccare sotto campana su H_2SO_4 . È insolubile in acqua, etere, solubile nell'alcool metilico, etilico, non fonde; ad alta temperatura si decompone, non cristallizza come pure incristalizzabili sono i suoi sali alcalini. Le sue soluzioni riducono il liquore di Feheling, hanno tutte un intenso color bruno, quasi nero. Il nitrato d'argento ammoniacale rende la soluzione dicroica. Se per qualche ora si tiene α nell'acqua acidula ad una temperatura di 60° , essa si scinde in due prodotti β e γ .

Come si vede da ciò che abbiamo detto, le proprietà di questo composto sono identiche a quelle del composto A descritto precedentemente, però l'analisi diretta e quella dei suoi sali mostrano che sono due sostanze differenti.

Composizione di α . Fu purificata nello stesso modo che purificammo A.

Le analisi si riferiscono alla sostanza seccata a 100°C .

1^a Gr. 0,202 dettero gr. 0,518 di CO_2 e gr. 0,077 di H_2O , cioè:

$$\text{C} \% = 69,94 \quad \text{H} \% = 4,23$$

2^a Gr. 0,288 dettero gr. 0,740 di CO_2 e gr. 0,104 di H_2O ; cioè:

$$\text{C} \% = 70,07 \quad \text{H} \% = 4,01$$

3^a Gr. 0,210 dettero gr. 0,539 di CO_2 e gr. 0,080 di H_2O , cioè:

$$\text{C} \% = 70,00 \quad \text{H} \% = 4,23$$

4^a Gr. 0,189 dettero gr. 0,480 di CO_2 e gr. 0,073 di H_2O , cioè:

$$\text{C} \% = 70,38 \quad \text{H} \% = 4,36$$

Il composto $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_8$ contiene:

$$\text{C} \% = 70,16 \quad \text{H} \% = 4,03$$

Sale potassico ottenuto dalle soluzioni alcooliche di α e d'idrato potassico, è nero incristalizzabile.

1^a Gr. 0,316 di sale secco su H_2SO_4 dettero gr. 0,112 di KNO_3 , cioè:

$$\text{K} \% = 13,71$$

2^a Gr. 0,428 dettero gr. 0,1535 di KNO_3 , cioè:

$$\text{K} \% = 13,87$$

Il composto $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{K}_2\text{O}_8$ contiene 13,67 % di K.

Proprietà di γ . È solida, fusa è rossastra per trasparenza, friabile, non è cristallina: polverizzata è bianco gialla amorfa. Scaldata manda grato odore di frutta. Fonde a $+75^\circ \text{C}$. È poco solubile nell'acqua fredda, assai più nella calda. È solubile nell'alcool nell'etere e la soluzione ha appena leggiera reazione acida, le

soluzioni sono fluorescenti, rosse per trasparenza, verdastre per riflessione. Si scioglie negli idrati alcalini e le soluzioni riducono il liquore di Feheling, col nitrato d'argento acquistano una fluorescenza verde. La soluzione alcolica diluita con acqua s'intorbidisce, ciò che non succede per la sostanza C descritta superiormente.

Le sue soluzioni danno precipitati con i sali di piombo, di calcio, di bario.

Composizione di γ. Fu seccata a 50° C.

1^a Gr. 0,171 dettero gr. 0,446 di CO₂ e gr. 0,078 di H₂O, cioè:

C % = 71,13 H % = 5,06

2^a Gr. 0,294 dettero gr. 0,767 di CO₂ e gr. 0,133 di H₂O, cioè:

C % = 71,15 H % = 5,02

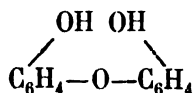
3^a Gr. 0,299 dettero gr. 0,780 di CO₂ e gr. 0,134 di H₂O, cioè:

C % = 71,15 H % = 4,97

4^a Gr. 0,100 dettero gr. 0,261 di CO₂ e gr. 0,045 di H₂O, cioè:

C % = 71,16 H % = 5,00

Il composto C₁₂H₁₀O₃ contiene 71,28 di C % e 4,95 di H %. Le analisi, il punto di fusione, e le altre proprietà ravvicinano molto questa sostanza all'etere dell'idrochinone



già ottenuto, due anni or sono dal sig. Etard, per l'azione dell'acido clorocromico sul fenolo.

Proprietà di β. Sostanza nera incristallizzabile insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile nell'alcool. Ha reazione acida, si scioglie facilmente negli alcali colorandoli in bruno, queste soluzioni riducono il liquore di Feheling: il nitrato d'argento ammoniacale rende le soluzioni dicroiche.

Composizione di β. Tenuta per più di un mese in aria seccata con H₂SO₄ non perde tutta l'acqua: conviene analizzarla seccata a 100°.

1^a Gr. 0,344 dettero gr. 0,876 di CO₂ e gr. 0,123 di H₂O, cioè:

C % = 69,45 H % = 3,97

2^a Gr. 0,377 dettero gr. 0,954 di CO₂ e gr. 0,140 di H₂O, cioè:

C % = 69,02 H % = 4,12

Il composto C₁₇H₁₀O₅ dà C % = 69,39 e H % = 3,40.

Sale potassico. Ottenuto dalle soluzioni alcoliche di β e d'idrato potassico. È amorfo, nero, solubilissimo in acqua

1^a Gr. 0,3415 di sale secco su H_2SO_4 dettero gr. 0,190 di KNO_3 cioè :

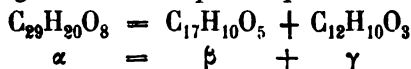
$$K \% = 21,59$$

2^a Gr. 0,374 dettero gr. 0,206 di KNO_3 , cioè:

$$K \% = 21,31$$

Il composto $C_{17}H_8K_2O_5$ contiene il 21,14 % di K.

Lo sdoppiamento della sostanza α avviene senza assorbimento d'acqua ed è spiegato dalla semplice equazione



questa proprietà unita alle altre la farebbero ritenere un glucoside.

III. *Elettrolisi con elettrodi di platino delle soluzioni di fenolo nell'idrato potassico.*

Elettrolizzammo 15 parti di fenolo sciolte in 200 parti d'acqua che conteneva 30 parti di potassa.

La corrente di 4 elementi Bunsen rinnovati ogni due giorni, passò per un mese.

Durante l'esperienza osservammo vivace svolgimento gassoso dal polo negativo, mentre pochissimo era il gas sviluppato al polo positivo. In breve tempo il liquido divenne scuro e la colorazione si formava al polo positivo, dal quale ogni tanto si distaccavano dei fiocchi bruni poco solubili. Alla superficie del liquido erasi formata un'abbondante schiuma. Al termine dell'esperienza il liquido aveva perso completamente l'odore fenico, fu filtrato e rimase sul filtro pochissima parte insolubile.

Il filtrato acidulato con HCl dette abbondante sviluppo di CO_2 (quantunque durante l'elettrolisi fosse stato evitato l'accesso dell'aria nel voltmetro) l'acido carbonico fissato dalla potassa e sviluppato da HCl era prodotto dall'elettrolisi.

L'acido cloridrico produsse poi un precipitato scuro α e nel liquido rimase sciolta una sostanza acida che per le proprietà e le analisi corrisponde perfettamente a D, ottenuto sempre nelle elettrolisi delle diverse soluzioni feniche con elettrodi di carbone.

Proprietà di α . È scuro, insolubile in acqua e nell'etere, solubile nell'alcool e nelle soluzioni degli idrati alcalini, è amorfo, come pure lo sono le sue combinazioni con gli alcali: non fonde, ad alta temperatura svolge dei vapori che si condensano in gocciollette oleose e lascia un abbondante residuo carbonoso, lucido. Attaccato con acido nitrico bollente dà acido picrico.

Le sue soluzioni, che sono tutte scure, precipitano con i sali di calcio, di bario, di zinco, di rame, di piombo, d'argento e riducono il liquore di Feheling.

La soluzione ammoniacale addizionata di nitrato d'argento e scaldata, dà un liquido dicroico, la fluorescenza è verde.

Composizione di a. A 100° perde tutta l'acqua che contiene, e solo a 190° comincia a decomporsi.

1° Gr. 0,220 dettero gr. 0,536 di CO₂ e gr. 0,083 di H₂O, cioè:

$$\text{C } \% = 66,45 \quad \text{H } \% = 4,19$$

2° Gr. 0,261 dettero gr. 0,640 di CO₂ e gr. 0,098 di H₂O, cioè:

$$\text{C } \% = 66,88 \quad \text{H } \% = 4,17$$

3° Gr. 0,392 dettero gr. 0,965 di CO₂ e gr. 0,142 di H₂O.

$$\text{C } \% = 66,72 \quad \text{H } \% = 4,03$$

4° Gr. 0,1825 dettero gr. 0,448 di CO₂ e gr. 0,067 di H₂O, cioè:

$$\text{C } \% = 66,95 \quad \text{H } \% = 4,08$$

Le analisi di *a* sono sufficientemente concordanti fra loro, ed insieme alle sue proprietà mostrano come questo prodotto debba essere identico a quello A ottenuto elettrolizzando il fenolo in soluzione alcalina con elettrodi di carbone.

IV. Elettrolisi delle soluzioni alcaline di fenolo con elettrodi di grafite.

Fu elettrolizzata una soluzione di fenolo purissimo (150 parti) 1000 parti acqua, e 250 p. potassa, con una pila di 3 elementi rinnovati ogni due giorni per un mese.

Si osservò vivace sviluppo gassoso dall'elettrodo negativo, e debolissimo dal positivo. La grafite si consumò ed il deposito formatosi al fondo del voltmetro era pura grafite disgregata.

Il liquido aveva acquistato un color rosso: acidulato con HCl dette abbondante sviluppo di CO₂, ottenuto per azione elettrolitica, avendo impedito l'accesso all'aria durante l'esperienza. L'acido cloridrico produsse un abbondante precipitato scuro fioccoso, insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile nell'alcol e nelle soluzioni alcaline: le sue soluzioni riducono il liquore di Feheling.

Noi riteniamo questo prodotto analogo a quelli ottenuti nelle altre elettrolisi, un prodotto cioè molto complesso.

Anco in questa elettrolisi abbiamo riscontrata la presenza del prodotto D di cui sopra più volte abbiamo parlato.

CONCLUSIONI

Riassumeremo brevemente i fatti esposti nella presente memoria.

1. Elettrolizzando soluzioni di fenolo nell'acqua che contiene idrato sodico, oppure idrato potassico, con elettrodi di carbone di storta o di grafite o di platino; si ottiene sempre nella soluzione uno stesso acido D, in piccola quantità relativamente agli altri prodotti, che non è precipitato dagli acidi ed ha le seguenti proprietà.

È ben solubile in acqua, alcol, etere, fonde a $+ 93^{\circ}$, il suo sale ammonico è cristallino, riduce a caldo il liquore di Feheling, come pure il nitrato d'argento ammoniacale, depositando l'argento allo stato speculare, riduce il solfato ferrico in ferroso, il cloruro mercurico in mercurioso, non si colora con l'aggiunta di cloruro ferrico.

Le analisi dell'acido libero e dei suoi sali conducono ad assegnargli la formula $C_7H_6O_4$ identica a quella degli acidi diossibenzoici.

2. Elettrolizzando le soluzioni alcaline di fenolo con elettrodo positivo di carbone di storta, questo si disgrega e nel sedimento si trova molto molto mellogeno. Se l'elettrodo è di grafite il sedimento è pura grafite.

3. Le soluzioni di fenolo nell'idrato potassico con elettrodo di carbone danno luogo ad un composto A solubile nei liquidi alcalini, ma che precipita con l'addizione di un acido minerale. Questo composto è solido, infusibile, insolubile in acqua ed in etere, solubile in alcol, non cristallizza, riduce a caldo il liquore di Feheling, ha proprietà acide; trattato a caldo con acido nitrico produce dell'acido picrico.

Le analisi di A seccato a 100° unitamente a quelle dei suoi composti salini conducono alla formula $C_{65}H_{48}O_{22}$.

A, bollito a lungo con acqua acidula si sdoppia nei composti B e C, aventi proprietà acide. B è solido, non fonde, non cristallizza, è insolubile in acqua ed in etere. C è fusibile a $+ 60^{\circ}$, amorfo, solubile nell'acqua, nell'alcol e nell'etere. Ambedue riducono il liquore di Feheling.

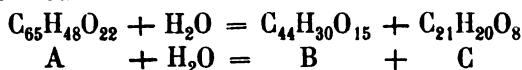
Le analisi di B secco a 100° e quelle dei suoi sali conducono alla formula:



e quelle di C e dei suoi sali alla formula:



La sdoppiamento di A per l'azione degli acidi si può spiegare nel seguente modo:

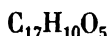


4. Le soluzioni di fenolo nell'idrato sodico, impiegando elettrodi di carbone di storta, danno luogo ad un composto α molto analogo per le sue proprietà ad A; cioè infusibile, insolubile in acqua ed in etere, solubile in alcol e nei liquidi alcalini, da cui è precipitato dagli acidi minerali.

Le analisi di α secco a 100° insieme a quelle dei suoi composti salini conducono alla formula.

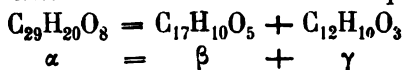


Questo composto bollito in acqua acida si scindi in β e γ ; il primo è infusibile, insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile però nell'alcol; il secondo è fusibile a + 75°, solubile in acqua, alcol, etere. Le analisi di β e dei suoi sali conducono alla formula.



e quelle di γ conducono alla formula $C_{12}H_{10}O_3$ identica a quella dell'ossido di chinile trovato dall'Etard.

Lo sdoppiamento di α avviene secondo l'equazione.



5. Le soluzioni di fenolo nell'idrato potassico elettrolizzate con elettrodi di platino o di grafite, danno un composto che precipita dalle soluzioni alcaline con l'aggiunta di un acido minerale.

Le proprietà di questo composto e le sue analisi lo fanno ritenere simile a quello ottenuto con soluzioni identiche, ma usando carbone di storta per elettrodo positivo.

6. La qualità degli elettrodi in queste esperienze elettrolitiche non sembra aver influenza sulla natura dei prodotti che si ottengono, ma piuttosto sembra influirvi la natura dell'alcali.

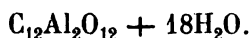
Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze; gennajo 1884.

Sul calorico specifico della mellite;

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

Essendoci proposti di determinare le proprietà termiche dei sali, e delle soluzioni dell'acido mellitico scoperto dal Klaproth nella mellite e da uno di noi (1) ottenuto in quantità abbondante con la elettrolisi con elettrodi di carbone e per l'ossidazione del mellogeno $C_{11}H_2O_4$, abbiamo incominciato questo studio partendo dalla mellite, minerale che si trova in natura cristallizzato nei depositi carbonosi di Arten (Turingia), di Luschitz (Boemia), di Walchow in Moravia ecc.

La mellite o pietra del miele, fatta conoscere dal Werner col nome di Honigstein è mellato alluminico rispondente alla formula (2).



Essa però contiene quasi sempre delle piccole quantità di ossido di ferro e di silice. Si trova in cristalli ottaedrici a base quadrata con sfaldatura indistinta trasparenti o translucidi; color giallo del miele, (3) o bianco giallastro con splendore resinoso, di peso speci-

(1) Bartoli e Papasogli: Sintesi di varii composti organici per via elettrica, ecc. *Gazzetta Chimica*, Anni 1881, 1882, 1883, e Nuovo Cimento anni 1880, 81, 82, 83. Si veda anche la nota « Sul modo di formazione della mellite, Atti della Società Toscana di Scienze naturali, Pisa adunanza del 2 novembre 1882.

(2) Compara Klaproth, Dictionnaire de Chimie, T. III pag. 80, Parigi 1811; Gmelin, Handbuch der Chemie (Organische Chemie) Bd V, S. 188 (Heidelberg 1852). Qui son riportate le analisi della mellite fatte dal Wöhler e quelle fatte dal Klaproth. Watts, Dictionary of Chemistry vol. III, pag. 871. Quivi è confermato che la mellite perde tutta l'acqua di cristallizzazione ad una temperatura vicina a quella di ebollizione dell'acido solforico. Compara anche Wurtz, Dictionnaire de Chimie T. 2. pag. 355 e Rammelsberg, Handbuch der Krystallographisch-Physikalischen Chemie, Bd II, S. 65-66.

(3) Il mellato alluminico puro ottenuto artificialmente è bianchissimo anche in grandi masse: nella mellite vi è sempre traccia di ossido di ferro come lo provano le analisi di Wöhler, di Klaproth e le nostre. Noi crediamo probabile che a queste tracce di ferro essa debba quel color giallo di miele da cui origina il suo nome.

fico variabile da 1,55 ad 1,65; di una durezza fra 2 e 2,5; assai fragile con frattura concoide. Le sue proprietà ottiche furono studiate dal Brewster, Descloizeaux ecc. l'indice di refrazione pel raggio ordinario è da 1,519 ad 1,556 e pel raggio straordinario da 1,511 ad 1,518 (1).

È dielettrica: le sue proprietà termoelettriche furono studiate dall'Hanckel (2).

Noi ci siamo procurati in quantità piuttosto abbondante della Mellite di tre diverse località.

La prima (giacimento incognito di Boemia) aveva un peso specifico 1,60; la seconda proveniente da Artern in Turingia, di peso specifico 1,57; la terza da Malänka negli Urali di peso specifico 1,59. Per le nostre esperienze scegliemmo i campioni più trasparenti e meglio cristallizzati di Mellite delle tre diverse provenienze. Fu prima analizzata la mellite di ciascun campione: polverizzata finamente trovammo che essa non perdeva affatto di peso se scaldata fino ad 85° per varii giorni: mentre a 100° perdeva considerevolmente, cioè dal 29,8 al 30,2 per % del proprio peso: a temperature superiori a 100° continuava a perdere: a 300° gradi circa, oltre la perdita di acqua si osservò una vera decomposizione: seguono le determinazioni per la perdita di acqua.

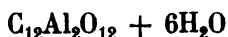
I. Gr. 0,751 Mellite di Turinzia non persero affatto dopo 72 ore ad 85°, a 100° si ridussero a gr. 0,527 senza perdere di più: a temperature superiori diminuirono continuamente riducendosi a gr. 0,467 dopo 11 ore a 200°.

II. Gr. 0,964 Mellite degli Urali si ridussero a gr. 0,673 dopo 48 ore a 100° senza perdere più di peso: a più alta temperatura perdevano continuamente: Ne segue per la perdita di acqua a 100°.

Mellite di Turinzia 29,83 %

Mellite degli Urali 30,19 %

la quale corrisponde alla perdita di 12 molecole di acqua della Mellite: per cui la mellite seccata a 100° avrebbe per formula (3).



(1) Le determinazioni furono fatte dal Pfaff, Brewster, Schrauf, De Cloizeaux. Vedi Rammelsberg, Handbuch der Krystallographisch-Physikalischen Chemie; Leipzig 1882. Bd II, S. 65-66.

(2) Hanckel, Ueber die thermoelectrischen Eigenschaften des Helvins, Mellits; Annalen der Physik und. Chemie Bd XVIII, S. 421 (1883).

(3) Infatti 100 parti di $\text{C}_{12}\text{Al}_2\text{O}_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ riducendosi a $\text{C}_{12}\text{Al}_2\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ perdono 30,21 % di acqua.

ne segue anche che a temperature più alte vicine a 300° non si riesce a far perdere tutta l'acqua della Mellite senza alterarla.

Fu pure determinata l'allumina per calcinazione entro crogiolo di platino con le solite precauzioni indicate nel Fresenius ecc.

I. Gr. 0,877 di Mellite del primo campione, calcinata, si ridussero a gr. 0,132: onde la parte minerale è 15,05 %.

II. Gr. 0,751 di Mellite di Turingia, calcinata, si ridussero a gr. 0,116: onde la parte minerale è 15,44 %.

III. Gr. 0,964 di Mellite degli Urali, calcinata, si ridussero a gr. 0,147; onde la parte minerale è 15,25 %.

Il residuo della calcinazione era in tutti i tre casi allumina accompagnata da tracce di silice e di ossido ferrico.

Seguono i risultati delle analisi organiche.

I. Gr. 0,591 di Mellite di Turingia dettero gr. 0,4260 di anidride carbonica e gr. 0,2490 di acqua onde:

$$C \% = 19,65 \quad H_2O \% = 42,13$$

II. Gr. 1,2500 di Mellite degli Urali dettero gr. 0,9590 di anidride carbonica e gr. 0,5465 di acqua onde:

$$C \% = 20,92 \quad H_2O \% = 43,72$$

Nello specchio seguente sono riportati i risultati delle analisi precedenti:

	C %	H ₂ O %	Al ₂ O ₃ %
I.	—	—	15,05
II.	19,65	42,13	15,44
III.	20,92	43,72	15,25

La formula $C_{12}Al_2O_{12} + 18H_2O$ conduce alle proporzioni (1).

$$C \% = 20,14 \quad H_2O \% = 45,81 \quad Al_2O_3 = 14,41$$

Le differenze fra i dati della formula e i risultati della esperienza si spiegano colle impurità (silice e ferro) che accompagnano l'allumina e colla difficoltà dell'analisi elementare dei sali alluminici (2).

(1) Prendendo per peso atomico dell'alluminio 27,5 che è quello comunemente accettato.

Il Meyer dà invece 27,04 ed il Clarke 27,01. Vedi Landolt und Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*; Berlin 1883 pag. 1.

(2) Nel *Gmelin*, *Handbuch der Chemie*, Bd V, S. 188 (Heidelberg 1852) sono riferite le analisi fatte dal Wöhler e dal Klaproth sulla mellite.

Essi trovarono:

	Wöhler	Klaproth
Al ₂ O ₃ %	14,5	14,5
C %	20,7	23,0
H ₂ O %	44,1	38,0
Ossido di ferro e silice	—	1,3

La Mellite dei varii campioni polverizzata e scaldata a lungo con soluzione di carbonato ammonico o sodico, dava un liquido incolore che separato per decantazione dalla parte insolubile e poscia filtrato e reso leggermente acido con acido acetico, dava un magnifico precipitato di mellato calcico ben cristallizzato con l'aggiunta di un sale calcico: la precipitazione era completa dopo 24 ore di riposo del liquido: filtrando si aveva un liquido incolore che neutralizzato esattamente con soda più non precipitava nè coi sali del bario nè con quelli del piombo, nè con sali ferrici o ramici: nè evaporato a secco carbonizzava coll'arroventamento. La prova fu fatta occasionalmente varie volte anche su quantità notevoli di Mellite in vista di estrarne l'acido mellico.

Le determinazioni di calorico specifico furono fatte sulla Mellite dei tre campioni sopra analizzati. Il calorico specifico fu determinato fra 80° e 0° - 28° , scegliendo per l'esperienze i più bei campioni di Mellite. La temperatura iniziale fu scelta di 80° circa, perchè facile a ottenersi con stufa a vapore di alcole etilico; avendo riconosciuto che fino ad 85° la Mellite non perdeva affatto acqua; i metodi di sperimentare furono tre: quello del calorimetro Bunsen e quello solito del Regnault impiegando acqua per liquido calorimetrico, avendo riconosciuto che la Mellite non perdeva di peso nè si alterava col gettarla calda o col mantenerla lungo tempo nell'acqua: ed infine col metodo di Kopp, meno esatto certamente dei precedenti, ma che pure volemmo adoperare per assicurarci che si ottenevano anche con questo metodo numeri sufficientemente concordanti con quelli precedentemente ottenuti.

Calorimetri Bunsen (1). Fu sperimentato sul primo campione di Mellite, impiegando uno dei calorimetri Bunsen che avevano servito ad uno di noi per la determinazione dell'equivalente mec-

(1) Ricordiamo qui, quantunque sia inutile pei colti lettori, che il pregio principale del calorimetro Bunsen è la squisita sensibilità che permette misurare quantità di calore che sarebbe impossibile apprezzare con qualunque altro metodo calorimetrico preciso. Così con uno dei calorimetri adoperati dal Bunsen, bastava gettare nella campanella del calorimetro un pezzettino di ottono di quattro decigrammi, scaldato a $+37^{\circ}$, per far retrocedere l'indice di mercurio del calorimetro di ben venti divisioni, lunghe un millimetro ciascheduna. Un calorimetro contenente soli 20 grammi di acqua a zero si sarebbe scaldato nelle stesse condizioni di soli 8 centesimi di grado. È poi facile rendere anche dieci volte maggiore la sensibilità del calorimetro Bunsen senza togliergli di precisione.

canico del calore (1). Nella tavola seguente il calorico specifico S si calcola con la formula $S = \frac{T}{W_w G t}$

dove

S indica il calorico specifico medio della Mellite fra t gradi e zero gradi

W_w lo spostamento dell'indice di mercurio corrispondente ad una piccola caloria, (supposto il tubo diviso in parti di ugual capacità)

G il peso in grammi della Mellite

t la temperatura iniziale della Mellite

T lo spostamento dell'indice di mercurio dovuto al calore ceduto dalla Mellite, il quale si deduce dallo spostamento osservato, applicandovi la correzione dovuta allo spostamento prodotto da cause esterne durante l'esperienze.

Questo termine T si calcola con la formula

$$T = (Q_0 - Q_1) + (M_1 - M_0) \frac{1}{2} \left(\frac{T_0}{m_0} + \frac{T_1}{m_1} \right)$$

dove Q_0 e Q_1 indicano la posizione occupata dallo estremo della colonna di mercurio al principio ed alla fine dell'esperienza ed M_0 ed M_1 i tempi corrispondenti a queste due osservazioni; T_0 lo spostamento dell'indice durante m_0 minuti precedenti al tempo M_0 ; T_1 lo spostamento dell'indice durante m_1 minuti susseguenti al tempo M_1 . Naturalmente il tubo capillare del calorimetro non era esattamente cilindrico ma si era costruita un'esatta tavola di calibrazione, servendosi del metodo di Kopp.

Il valore di W_w fu determinato con quattro esperienze, seguendo il metodo indicato dal Bunsen (2).

I valori trovati furono:

$$\begin{array}{lll} W_w = 22,850 & W_w = 22,842 & W_w = 22,859 \\ W_w = 22,856 & \text{di cui la media è} & 22,8518. \end{array}$$

Nella tavola seguente sono iscritti i dati che hanno servito a calcolare S : riporto solo quelle tre esperienze nelle quali il valore della correzione da apportare a T è nulla o assai piccola.

(1) Bartoli, Atti della R. Acc. dei Lincei, Vol. VIII, 1880; e Nuovo Cimento, 3^a S. T. VIII, pag. 5.

(2) Bunsen; Pogg. Ann. 1870 Bd. CXLI S. 1. e Bibliothéque universelle de Genève, 1871. T^o XL pag. 25.

TAVOLA I.

		Mellite di Boemia	Mellite idem	Mellite idem
Peso della Mellite	G	0,6187	0,0971	0,2386
Temperatura iniziale della mellite	t	79°,36	79,48	79,43
Durata dell'esperienza . . .	$M_1 - M_0$	70'	60'	50'
Spostamento del mercurio do- vuto a cause esterne	$\frac{T_0}{m_0}$	± 0	± 0	+ 0,042
	$\frac{T_1}{m_1}$	± 0	± 0	+ 0,031
Ampiezza dello spostamento del mercurio	$Q_0 - Q_1$	370,4	58,2	141,1
Costante $W_w = 12,8518$				

Dietro questi dati, i calorici specifici medii fra 79°,4 e 0° delle Mellite adoperate in queste esperienze sono:

$$S = 0,33012 \quad S = 0,33002 \quad S = 0,33001$$

dei quali la media è 0,33005.

Calorimetro ad acqua. Il calorico specifico è stato principalmente determinato col metodo di Regnault. La mellite veniva riscaldata in una stufa simile a quella di Regnault nella quale si faceva bollire alcole etilico: la temperatura della Mellite si misurava con un termometro normale di Baudin diviso in quinti di grado immerso nello stesso tubo in cui era la mellite. Il calorimetro adoperato era di sottile lamina di ottone specolare, poggiava su un trepiede di legno nell'interno di un vaso di rame argentato internamente, il quale era circondato da una scatola alla Berthelot contenente parecchi litri di acqua. Un disco di cartone ricoperto di latta impediva il rinnovarsi dell'aria per gli involucri che circondavano il calorimetro. I termometri adoperati furono principalmente due di Baudin a cinquantesimo di grado, segnati coi numeri: numero 9744 e numero 9159 rispettivamente, previamente confrontati con un termometro normale paragonato col termometro ad aria. La lettura era fatta per mezzo di una lente e le divisioni essendo abbastanza ampie (circa un millimetro) potevansi facilmente apprez-

zare i quinti di divisione ossia $\frac{1}{250}$ di grado. Le correzioni pel raffreddamento furono fatte col metodo di Regnault. Diamo senz'altro i risultati delle determinazioni fatte:

Peso del calorimetro (1) grammi 18,86. Equivalente in acqua 18,86 \times 0,09275 = 1,7492; Idem della parte immersa dell'agitatore gr. 3,85. Equivalente in acqua 3,85 \times 0,09275 = 0,3570. Equivalente in acqua del termometro Baudin N. 9744 = 1,4474. Equivalente in acqua del termometro Baudin N. 9156 = 1,5665.

Nelle tavole seguenti abbiamo indicato con

P il peso dell'acqua del calorimetro, ridotto al vuoto

p l'equivalente in acqua del calorimetro, del termometro e della parte immersa dell'agitatore

T temperatura iniziale del calorimetro

T' temperatura finale del calorimetro (2)

Θ temperatura della stufa (2)

π il peso della Mellite

t il raffreddamento del calorimetro dovuto al raggiamento

c il calorico specifico medio della Mellite fra Θ e T'

N numero d'ordine del registro generale delle esperienze calorimetriche eseguite in questo Gabinetto di Fisica.

$$\text{Quindi abbiamo } c = \frac{(P+p)(T'-T+t)}{\pi(\Theta-T'-t)}.$$

(1) Gli equivalenti in acqua della parte immersa dei termometri potevano determinarsi con tutta esattezza avendo il costruttore indicato il peso del mercurio, del bulbo e dell'asta. I valori presi come calorici specifici dell'ottone del calorimetro e del vetro dei termometri sono quelli che trovano sperimentando precedentemente sullo stesso vetro e sullo stesso ottone.

(2) La temperatura del calorimetro era quella stessa dell'ambiente e del vaso esterno. Le temperature T' e Θ sono corrette per la porzione della colonna del termometro che non era immersa nel calorimetro o entro la stufa.

Seguono le tavole dei risultati:

TAVOLA II.

Mellite del 1° Campione (Boemia) Densità 1,60

N	Termometro di Baudin Numero	P	p	T	T'	Θ	π	t	c
750	9744	100,2406	3,5536	27,680	29,267	78,89	10,2205	0,007	0,32837
751	9744	103,8691	3,5536	27,280	28,831	78,89	10,2105	0,008	0,35770
752	9744	101,2967	3,5536	27,460	29,046	78,94	10,2105	0,007	0,32791
753	9744	100,7526	3,5536	28,600	30,164	78,99	10,2105	0,008	0,32885
754	9159	102,1476	3,6727	24,720	26,382	79,13	10,2005	0,008	0,32652
755	9159	101,0130	3,6727	25,320	26,984	78,84	10,1905	0,007	0,32953
Media 0,32816									

TAVOLA III.

Mellite del 2° Campione (Turingia) Densità 1,57

N	Termometro di Baudin Numero	P	p	T	T'	Θ	π	t	c
756	9159	100,9918	3,6727	24,600	26,439	79,29	11,0779	0,007	0,33005
757	9159	102,9987	3,6727	24,724	26,527	79,29	11,0679	0,007	0,33066
758	1159	102,6183	3,6727	25,656	27,439	79,39	11,0379	0,007	0,33203
759	9159	103,3499	3,6727	25,210	26,989	79,39	11,0079	0,009	0,33179
760	9159	101,7185	3,6727	25,590	27,387	79,29	11,0079	0,008	0,33301
763	9159	97,3481	3,6727	25,234	27,103	79,39	10,9247	0,009	0,33218
764	9159	102,8476	3,6727	26,956	28,667	79,29	10,8547	0,008	0,33114
Media 0,33155									

TAVOLA IV.

N	Termometro di Baudin Numero	P	p	T	T'	Θ	π	t	c
765	9159	99,6307	3,6727	25,360	26,923	79,39	9,2883	0,009	0,33328
767	9159	98,5394	3,6727	26,920	28,451	79,09	9,2783	0,008	0,33442
768	9159	98,3084	3,6727	27,160	28,687	79,09	9,2483	0,009	0,33610
769	9159	103,2907	3,6727	28,016	29,499	79,09	9,2483	0,007	0,33576
Media 0,33489									

Il calorico specifico di un altro campione di Mellite fu determinato dall'egregio giovane sig. Adolfo Mochi, allievo di questo Istituto, adoperando per termometro calorimetrico un buon termometro procurato dal Deleuil, diviso in ventesimi di grado. I risultati di queste determinazioni sono riportati nella tavola seguente

TAVOLA V.

N	P	p	T	T'	Θ	π	t	c
761	101,1990	2,6242	27,825	29,533	79,49	10,98	0,017	0,32661
762	101,9495	2,6242	27,225	28,983	79,49	10,84	0,007	0,33408
Media 0,33034								

Furon fatte altre quattro determinazioni del calorico specifico su un altro campione di Mellite col metodo di Kopp, sperimentando su piccole quantità di sostanza. Senza riportare per esteso i dati di queste altre determinazioni, diremo solamente che trovammo per calorico specifico medio fra 68° e 15,°5 i numeri seguenti:

0,3368; 0,3345; 0,3371; 0,3358 dei quali la media è 0,33592.

Riuniamo nella tavola seguente i valori trovati coi varii metodi pel calorico specifico dei diversi campioni di Mellite.

Mellite del primo campione 0,33005, fra 0° e 79° col calorimetro Bunsen.

Mellite del primo campione 0,32816, fra 47° e 79° col calorimetro ad acqua.

Mellite proveniente dalla Turingia 0,33155 fra 25° e 79° id.

Mellite degli Urali 0,33489 fra 27° e 79° idem.

Altro campione di mellite 0,33592 fra 15°,5 e 69° col metodo di Kopp.

La media di questi numeri è 0,33211.

Da questa con la formula di Person (1) si dedurrebbe pel calorico specifico del Mellato alluminico anidro $C_{12}Al_2O_{12}$ il valore approssimato 0,20956; valore che non si è potuto trovare direttamente per la difficoltà di deacquificare questo sale senza in parte alterarlo.

In questa nota abbiamo creduto di estenderci assai su i particolari delle esperienze per non tornarci più sopra in altre comunicazioni successive, nelle quali verranno determinati i calorici specifici di molti acidi e sali organici fin qui non studiati.

Dal Gabinetto di Fisica dell' Istituto Tecnico di Firenze, 20 novembre 1883.

Sopra alcuni derivati dell'acido fenilcinnamico;

Nota di A. G. CABELLA.

È noto che l'acido fenilcinnamico è stato preparato dal professor A. Ogliastro (2), il quale ne studiò anche i sali di argento, di piombo e di bario, e preparò l'etere etilico, che si presenta liquido. Potendo disporre di una discreta quantità di acido fenilcinnamico ho voluto preparare alcuni derivati.

Etere metilico. Quest'etere si è preparato scaldando in appa-

(1) La formula della Mellite essendo $C_{12}Al_2O_{12} + 18H_2O$; si ha chiamando C il calorico specifico del mellato alluminico anidro ed ammettendo 0,480 pel calorico specifico del ghiaccio.

$$0,33211 = \frac{391 C + 324 \times 0,480}{715}$$

(2) V. *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. VIII, p. 429.

recchio a ricadere cinque grammi di acido fenilcinnamico soluti nell'alcool metilico e facendovi gorgogliare per circa un'ora acido cloridrico secco. Col raffreddamento tutta la sostanza si è ammassata con apparenza cristallina molto simile ai sottili aghi dell'acido impiegato.

Cristallizzato ripetute volte dall'acqua calda leggermente alcoolizzata si presenta in lunghi aghi aggruppati a ventaglio e bianchi.

Questi cristalli raccolti e seccati prima fra carta e poi nel vuoto si fondono a 77-88°; ed all'analisi elementare diedero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,282 di sostanza diedero gr. 0,838 di anidride carbonica e gr. 0,154 di acqua:

II. gr. 0,2495 di sostanza diedero gr. 0,7405 di anidride carbonica e gr. 0,142 di acqua.

Ossia per cento:

	I	II
Carbonio	80,47	80,94
Idrogeno	6,02	6,01

Secondo la teoria per la formola

$$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{HC}=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_3$$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

si deve avere :

Carbonio	80,67
Idrogeno	5,90

Azione del bromo sull'etere metilico. Si è tentato di aggiungere a quest'etere del bromo, ed all'uopo se ne è sciolto nel cloroformio circa due grammi e direttamente, alla temperatura ordinaria, si sono aggiunte da 20 a 30 gocce di bromo sino a colorazione rosso-arancio. Dopo ventiquattrore eliminatosi l'eccesso di bromo, il liquido si rapprese in una massa bianca sporca; fattane la soluzione nell'alcool a caldo e filtrata, il liquido si è messo sotto la campana pneumatica.

La sostanza cristallizzata ottenuta, già appariva simile all'etere metilico usato, ed il punto di fusione 77-78° ha accertato che non vi era stata combinazione.

Fallito questo primo esperimento si è messa in un palloncino, munito di un imbuto a rubinetto e di un apparecchio a ricadere, la stessa quantità di etere metilico sopra indicata sciolta nel cloroformio. Per mezzo dell'imbuto a rubinetto si sono fatte cadere nella soluzione circa 59 gocce di bromo e poi si è scaldato all'ebollizione con un bagno maria. Lasciato il liquido a se, dopo circa

quarantotto ore, eliminatosi tutto il bromo accedente , si è sciolta la massa bianca sporca nel cloroformio e si è filtrata a caldo. Il liquido lasciò depositare una sostanza trasparente cristallizzata in lamine esagonali la quale lavata con etere e seccata fra carta e nel vuoto diede i seguenti risultati all'analisi:

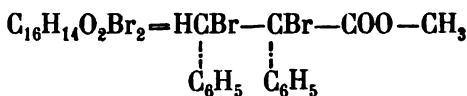
Fonde a 105-108°

I. Gr. 0,443 di sostanza diedero gr. 0,7775 di anidride carbonica e gr. 0,148 di acqua.

II. gr. 0,2285 di sostanza diedero gr. 0,4055 di anidride carbonica e gr. 0,082 di acqua; che calcolato per cento si ha:

	I	II
Carbonio	47,86	48,39
Idrogeno	3,71	3,98

Secondo la teoria per la formula:



si deve avere:

Carbonio	48,24
Idrogeno	3,51

Si è tentato di determinare il bromo col metodo di Carius , ma operando con tutte le cautele possibili non sono riuscito ad ossidare completamente la sostanza ; quantunque la stessa , già a freddo venga attaccata dall'acido nitrico. Servendoci invece del metodo di Piria, cioè dello scaldamento con flusso nero si è avuto il seguente risultato:

Gr. 0,153 di sostanza diedero gr. 0,144 di bromuro di argento e quindi di bromo per cento 40,01.

La teoria per la formola sopra detta rende 40,19.

Io preparerò altri derivati.

Istituto Chimico della R. Università. Napoli, marzo 1884.

Sull'etere diclorovinilmetilico

di A. DENARO.

Degli ossidi misti di vinile e radicali alcoolici si conoscono: l'etere vinilettilico $C_2H_3-O-C_2H_5$ preparato da Wislicenus (1) per l'azione del sodio sul monocloroacetale e tre derivati clorurati: l'etere monoclorovinilettilico $C_2H_2Cl-O-C_2H_5$ ottenuto per l'azione dell'etilato sodico sul tricloroetano (2), 2° l'etere di clorovinilettilico $C_2HCl_2-O-C_2H_5$ preparato, da una parte per l'azione dell'etilato sodico sul tetracloroetano (3) e dall'altra parte per l'azione dell'etilato potassico sull'etilene triclорurato (4), 3° l'etere triclорovinilettilico $C_2Cl_3O-C_2H_5$ ottenuto sia trattando l'etilato sodico col percloroeetilene (5) sia per l'azione di due equivalenti di etilato potassico sopra uno di etere tetraclorurato (6). Però nessuna cognizione si ha sull'etere vinilmetilico e i suoi derivati alogenati.

Col doppio scopo, di vedere se il metilato potassico agisca sull'etilene triclорurato nello stesso modo per come ebbero ad osservare i professori Paternò ed Ogialoro coll'etilato potassico, e di poter preparare con questo mezzo l'etere diclorovinilmetilico; ho intrapreso alcune esperienze i risultati delle quali sono oggetto di questa nota.

Ho fatto agire grammi 104 di etilene triclорurato preparato secondo il metodo Paternò ed Ogialoro (7) con grammi 144 di metilato potassico in un pallone munito di refrigerante ascendente, per circa sedici ore riscaldando la massa dai 50° ai 60°. Quindi ritenendo la reazione completata ho fatto raffreddare ed al prodotto della reazione ho aggiunto una grande quantità d'acqua; si precipitò un'olio denso che separai per imbuto a chiavetta, disseccai

(1) *Annalen* t. 198, p. 106.

(2) *Geuther Zeit* 1871 p. 128.

(3) *Geuther e Brockoff. Jour. prak.* (2), t. 7 p. 81.

(4) *Paternò ed Ogialoro Gaz. Ch.* t. 3 p. 538.

(5) *Geuther e Fischer Jour.* 1864 p. 316.

(6) *Paternò e Pisati Gaz. Ch.* vol. 2 p. 337.

(7) *Paternò e Ogialoro loc. cit.*

sul cloruro di calcio e quindi distillai; passò prima un poco di elilene triclorurato, quindi raccolti separatamente la porzione che passò dai 96°-115°. Per distillazione frazionata ottenni poi un liquido bollente fra 109°-110° ch'era la maggior parte del prodotto, che all'analisi mi ha dato i seguenti risultati:

I. Grammi 0.3060 di sostanza fornirono gr. 0,6932 di cloruro di argento.

II. Grammi 0,2261 di sostanza diedero grammi 0,2336 di CO₂, grammi 0,0753 di H₂O.

III. Col metodo di Meyer, usando un bagno di alcol amilico ne ho determinato la densità di vapore:

1° Pressione atmosferica mm.	754 (corretta)
2° Temperatura	15°
3° Peso della sostanza	gr. 0,05490
4° Volume dell'aria spostata cc.	10,10

Con questi dati ho calcolato la densità di vapore = 4,56, e la quantità di C H e Cl per cento:

C	28,17
H	3,68
Cl	56,04

Questi risultati si accordano colla formola C₃H₄Cl₂O che richiede:

C	28,34
H	3,15
Cl	55,90
D	= 4,55

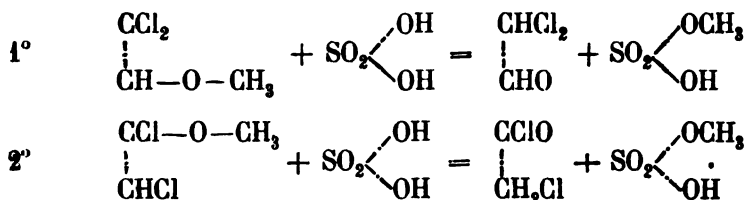
Un composto della formola C₃H₄Cl₂O, nelle condizioni nelle quali prese origine, altro non può essere che l'etere diclorovinilmetilico C₂HCl₂-O-CH₃ formatosi secondo la seguente reazione:



L'etere diclorovinilmetilico è un liquido incolore di odore agreevole che ricorda l'acetale; la sua densità a 0° = 1,2934, a 100° = 1,1574; bolle a 109°-110°, esposto all'aria si decompone in parte svolgendo acido cloridrico.

Onde conoscere la formula di struttura di questo nuovo corpo ed in pari tempo vedere se nell'azione del metilato potassico sull'etilene triclorurato, l'alcoolato potassico elimina l'atomo del cloro che sta

attaccato coll'idrogeno nello stesso atomo di carbonio o pure toglie uno dei due atomi di cloro che assieme si legano nell'altro atomo di carbonio dell'etilene triclорurato; ho fatto agire sul nuovo corpo dell'acido solforico diluito con quattro volte il suo peso d'acqua; onde potere ottenere nel primo caso l'aldeide biclorurata del prof. Paternò (1) nel secondo caso il cloruro di cloroacetale di Wurtz (2). Infatti:



Per questa esperienza operai nel seguente modo. In un piccolo pallone con apparecchio a riflusso ho fatto agire grammi 5 di etere diclorovinilmetilico con grammi 25 di un miscuglio di 4 parti di acqua ed una di acido solforico e riscaldando a bagno maria per quattro ore; dopo raffreddamento ho trattato il liquido con etere e separato l'estratto etereo con imbuto a chiavetta; dopo essere totalmente svaporato l'etere, restò una massa bianca cristallina che distillata passava fra 118°-121° e col raffreddamento cristallizzò in lamine splendenti fusibili a 56°-57°.

All'analisi mi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2420 di sostanza diedero gr. 0,1595 di CO₂ e gr. 0,0775 di H₂O cioè per cento:

C 17,97
H 3,46

L'idrato dell'aldeide biclorurata C₂H₂Cl₂O + H₂O richiede per cento

C 18,32
H 3,05

Per mancanza di sostanza non potei fare una determinazione di cloro. Però i risultati ottenuti sono sufficienti a poter ritenere, che il corpo ottenuto per l'azione dell'acido solforico diluito sull'etere diclorovinilmetilico è l'idrato dell'aldeide biclorurata, che

(1) Giornale della Società di Scienze Naturali di Palermo V. 4° p. 107 e V. 5° p. 127.

(2) Annalen t. 102 p. 96.

distilla a 120° (1) e fonde a 57°, (2) è mai il cloruro dimonocloroacetile (3) perchè non ne ha i caratteri, e perchè nelle condizioni in cui fu fatta l'esperienza si sarebbe decomposto, e dato luogo alla formazione dell'acido monocloroacetico.

Dalle succennate esperienze risulta:

1° Che il metilato potassico agisce sull'etilene triclорurato, sottraendovi un atomo di cloro e sostituendovi l'ossimetile.

2° Che questa sostituzione avviene nell'atomo di carbonio, che contiene meno cloro e quindi la formola dell'etere diclorovinilmetilico deve scriversi $\text{CCl}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$.

3° Che conseguentemente per l'azione dell'acido solforico diluito sul nuovo composto si forma solfato acido di metile e l'idrato dell'aldeide biclorurata.

Palermo. Istituto chimico, marzo 1884.

Sulla saponificazione delle cianonaftaline:

Amide α e β naftoica

di T. LEONE.

È noto che facendo bollire l' α o β cianonaftalina con una soluzione alcoolica di potassa si sviluppa ammoniacca ed il nitrile si trasforma nell'acido corrispondente. Merz ed H. Mühlhäuser (4) nel preparare con tal metodo l'acido α naftoico, compiuta la reazione ed evaporato l'alcoole, separavano, ripigliando con acqua, una sostanza insolubile che fu da loro considerata per naftalina. In seguito però P. v. Rakowski (5), avendo ripreso questo studio, disse che il residuo insolubile nell'acqua non era costituito di naftalina, come avevano ammesso Merz e Mühlhäuser, ma bensì di un composto azotato, dell'amide dell'acido α naftoico, ammettendo la reazione secondo l'equazione:



(1) Paternò; loco citato.

(2) Friedrich, Annalen t. 206, p. 251.

(3) Wurtz, Annalen t. 102, p. 96.

(4) Berichte der Chem. Gessell. T. 3 p. 709.

(5) Berichte der Chem. Gessell. T. 5 p. 318.

Quest'amide avrebbe le stesse proprietà dell'amide naftoica di Hofmann (1) ottenuta per l'azione della soda alcoolica sul nitrile corrispondente; i punti di fusione però sono discordanti. Pel modo di formazione intanto le due amidi, che rappresentano l'amide dell'acido α naftoico, dovrebbero essere identiche; ma nè il Rakowski nè altri si occupò più di questa discordanza, sicchè l'amide α naftoica passò nei dizionarii e trattati di Chimica con i due punti di fusione 244° (Hofmann), 128° (Rakowski).

Nel preparare, col metodo accennato, gli acidi naftoici in gran quantità io ho avuto agio di studiare l'andamento della reazione e credo utile di render noti i risultati delle mie osservazioni, giacchè questi, dando da una parte alla saponificazione del nitrile un senso diverso da quello attribuitole da Rakowski, stabiliscono dall'altra l'identità fra le due amidi menzionate.

L' α cianonaftalina, che adoperai per la preparazione dell'acido α naftoico, venne preparata distillando a secco in storte di rame, a piccole porzioni, un miscuglio intimo, in parti uguali, di ferrocianuro potassico ed α naftalensolfato potassico. Circa 200 grammi del prodotto grezzo, così ottenuto, fu tenuto a bollire in apparecchio a ricadere con potassa alcoolica finchè cessò lo sviluppo d'ammoniaca: La reazione durò parecchi giorni. Evaporato l'alcoole, ripresi il residuo con acqua; ne restò indisciolta una piccolissima parte.

Una porzione di questa venne separata per distillazione al vapor d'acqua e fu riconosciuta per naftalina. L'altra porzione, non trasportabile dal vapor d'acqua, ripetutamente cristallizzata per raffreddamento dall'alcool, si presentò in bellissime tavolette bianche fondenti a 148° .

Questa sostanza è insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo, solubile difficilmente nell'alcoole, si scioglie anche nell'etere, cloroformio etc... contiene zolfo e non azoto.

La presenza dello zolfo in questa sostanza mi fece nascere il sospetto che la sua formazione dipendesse non dalla saponificazione del nitrile grezzo, ma dalla distillazione secca del solfosale della naftalina col ferrocianuro potassico. Ed invero, esaminando il nitrile grezzo, ebbi a constatare in esso la presenza della sostanza solforata in parola, fondente a 148° . Adunque, quando la reazione è completa, il nitrile viene interamente trasformato in acido, giacchè il piccolo residuo (naftalina e sostanza solforata) non proviene che dalla impurezza del nitrile stesso. A togliere del resto ogni dub-

(1) Berichte der Chem. Gessell. T. 1 p. 38.

bio su questo fatto, ho voluto in altre operazioni adoperare nitrile puro: in questi casi veniva completamente trasformato in acido e quando, terminata la saponificazione, ripigliavasi il residuo dell'evaporazione dell'alcool con acqua, non osservavasi residuo di sorta.

Non avendo in tutti questi casi rintracciato la sostanza azotata descritta da Rakowski, ripetei la saponificazione di altri 200 gr. circa di nitrile grezzo. Questa volta però non aspettai la fine della reazione, ma sospesi prima che fosse cessato lo sviluppo dell'ammoniaca. Evaporato l'alcoole e ripreso il residuo con acqua, la sostanza insolubile nell'acqua era in quantità maggiore che nella prima operazione. Per purificare questa sostanza la sottoposi dapprima ad una corrente di vapor d'acqua, finchè venne trasportata tutta la naftalina, feci indi cristallizzare ripetutamente dall'alcoole, per raffreddamento. Per liberarla completamente dalla sostanza solforata la si può fare cristallizzare anche dall'acqua nella quale a caldo è solubile, sebbene in piccolissima quantità. Sono così riuscito ad ottenerla pura in bianchi aghi, fondenti a 202° , contenenti azoto e concordanti alla combustione con l'amide naftoica infatti:

Gr. 0,2791 di sostanza dettero gr.0,7908 di CO_2 e gr. 0,1419 di H_2O .

Cioè in 100 parti:

$$\text{C} = 77,27 \qquad \text{H} = 5,65$$

La sostanza è quindi l'amide dell'acido α naftoico: per la formula $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CONH}_2$ si calcola infatti:

$$\text{C} = 77,19 \qquad \text{H} = 5,26.$$

Quest'amide, nella saponificazione del suo nitrile, si ottiene in maggiore quantità a misura che si anticipa nel sospendere la reazione ed avvi un momento in cui tutto il nitrile si è trasformato in amide senza che ancora avesse avuto principio la formazione dell'acido.

Credei per un momento che l'amide naftoica fondente a 202° , da me ottenuta, fosse differente dall'amide di Hofmann, dappoichè la memoria originale pubblicata nei *Berichte* (1) e tutti i *Dizionari* e *Giornali di Chimica* attribuiscono all'amide α naftoica di Hofmann il punto di fusione di 244° ; però ho trovato in seguito, e solo nei *Comptes Rendus* (2), che lo stesso Hofmann, riproducendo la

(1) *Berichte der. Chem. Gesell.* T. 1 p. 39.

(2) *Comptes Rendus* T. 66 p. 476.

sua memoria già pubblicata nei *Berichte*, dava la temperatura di 202° per punto di fusione dell'amide α naftoica; mi persuasi allora che il 244° era venuto fuori per un errore di stampa commesso nei *Berichte* e riprodotto da tutti i Giornali che attinsero dalla memoria originale.

La β cianonaftalina fu preparata con lo stesso processo e nelle medesime condizioni del suo isomero. L'azione della potassa alcoolica su di essa procede in modo analogo, solo è molto più rapida. Cessato lo sviluppo dell'ammoniaca ed evaporato l'alcoole, ripigliando con acqua, separavasi il residuo insolubile costituito della solita sostanza solforata e della naftalina, provenienti dalla impurezza del nitrile. Adoperando nitrile puro il residuo dell'evaporazione dell'alcoole era interamente solubile nell'acqua. In altre operazioni però sospendendo la reazione prima che fosse cessato lo sviluppo dell'ammoniaca, la parte insolubile nell'acqua era maggiore ed andava aumentando a misura che mi discostavo dal termine della reazione. Questo residuo, liberato dalla naftalina per mezzo di una corrente di vapor d'acqua, fu ripetute volte cristallizzato per raffreddamento dall'acqua e dall'alcool. I cristalli che ottenni consistono in belle laminette bianche fondenti a 192° , solubili nell'alcool, etere, benzina, cloroformio etc.. Alla combustione diedero i seguenti risultati:

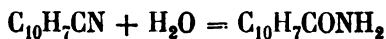
Gr. 0,3165 di sostanza dettero gr.0,8982 di CO_2 e gr.0,1602 di H_2O .

In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CONH}_2$
C = 77,39	C = 77,19
H = 5,62	H = 5,26

Questa sostanza è quindi l'amide β naftoica, le sue proprietà infatti sono identiche a quelle dell'amide naftoica ottenuta da Vieth (1) per l'azione del cloruro di β naftoile sul carbonato d'ammoniaca.

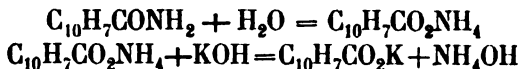
Per l'azione adunque della potassa alcoolica le cianonaftaline dapprima si combinano ad una molecola d'acqua e danno luogo alle amidi corrispondenti secondo l'equazione:



in seguito, quando tutto il cianuro è stato trasformato in amide, questa si combina ad un'altra molecola d'acqua per dar luogo al

(1) *Annalen Lieb's T.* 180 p. 320.

sale ammonico dell'acido corrispondente il quale alla sua volta si trasforma in sale potassico mettendo l'ammoniaca in libertà:



Dopo ciò si può supporre che il Rakowski abbia sospeso la saponificazione del nitrile prima che fosse cessato lo sviluppo dell'ammoniaca, e che, solo in queste condizioni, abbia ottenuto la sostanza azotata fondente a 128° la quale, secondo me, non poteva essere altro che l'amide naftoica fondente a 202° ottenuta da Hofmann e da me, il cui punto di fusione si era notevolmente ribassato per la presenza di qualche pò di naftalina e sostanza solforata fondente a 148°, della quale io ho fatto menzione e che il Rakowski non ebbe completamente a separare. Aggiungo che lo stesso Rakowski dà dubbia la temperatura di 128° per punto di fusione della sua amide.

Palermo aprile 1884. Dall'Istituto Chimico della R. Università.

Sugli alcaloidi della putrefazione:

ricerche di F. COPPOLA.

Tra la fine del 1882 e il principio del 1883 pubblicavo a breve intervallo di tempo due memorie sulla genesi delle ptomaine, colle quali venivo a dimostrare da un lato, che nel sangue fisiologico non si contengono alcaloidi, e dall'altro, che i processi d'estrazione generalmente impiegati bastano per sè soli a generarli. (1) Tali conclusioni, come quelle che scuotevano le basi di tante esperienze già passate nel dominio della scienza, dovevano essere e furono difatti accolte con una certa diffidenza. Ma i lavori eseguiti su questo nuovo indirizzo da diversi sperimentatori, parte spontaneamente parte per incarico della Commissione per l'accertamento dei venefici, confermarono pienamente i miei risultati, tanto che oramai la quistione delle ptomaine può dirsi decisamente entrata in questa nuova fase, la quale secondo me ci porterà presto alla soluzione.

(1) *Gazz. chim. ital.* t. XII p. 511 e t. XIII p. 11. *Archives ital. de biol.* t. IV, p. 63.

E. Di Mattei con numerose esperienze provò, che i fenomeni di avvelenamento consecutivi alle iniezioni delle soluzioni acquose degli organi freschi non sono dovuti a un *quid* tossico in essi contenuto, come si riteneva, bensì all'azione puramente infettiva determinata dai materiali tenuti in sospensione nei liquidi iniettati; difatti, se, dopo l'iniezione quando si è sicuri che tutta la parte liquida è stata già assorbita, s'incide largamente la pelle nel punto d'iniezione, e si lava la ferita in modo da togliere i materiali rimasti sotto la cute, non si osserva alcun fenomeno d'intossicazione. (1)

Nel giugno del 1883 veniva presentata all'Accademia dei Lincei una memoria di F. Marino, il quale comunicava, che dagli organi freschi, bianchi e rossi d'uova, cervelli, polmoni, cuore, legato, milza e sangue non era riuscito ad estrarre più che semplici tracce di neurina, dovute unicamente allo sdoppiamento, per azione degli acidi e degli alcali, delle lecitine, che, come si sa, vi sono contenute normalmente (2).

Ma la più diretta conferma alle mie esperienze fu portata dai professori Mosso e Guareschi, che avendo istituito degli studi di confronto giusto per verificare, se, come io avevo dimostrato, il processo di estrazione influisce sulla qualità e quantità degli estratti, pervenivano perfettamente alle mie conclusioni, dicendo, che *nella estrazione delle materie alcaloidee dalle sostanze animali fresche coll'acido solforico, secondo il metodo di Dragendorff, i prodotti ottenuti almeno in gran parte sono dovuti all'azione decomponente dell'acido solforico* (3). E se sperimentando sulla carne fresca senza impiego di acidi ottennero tracce di alcaloidi, ciò non infirma, avvalorava anzi le mie idee, ove si rifletta che la carne ha per sè reazione acida, e che del resto venne sottoposta a diverse operazioni chimiche.

Fuori d'Italia però queste esperienze restarono o ignorate o trascurate; poichè impiegando i soliti metodi di estrazione si continuò a scoprire alcaloidi dovunque se ne ricercassero; e per non accumulare molte citazioni ricorderò soltanto lo Schlagdenhauffen che in una memoria intitolata « Le ptomaine negli animali inferiori » ci fa sapere, come lo stomaco e il fegato delle ostriche

(1) Arch. per le sc. med. v. VI, n. 15.

(2) Atti della R. Accad. dei Lincei, anno 1883. Gazz. Chim. ital. t. XIII, p. 431.

(3) Rivista di chim. med. e farm. v. I, p. 133.

e delle foladi contengano sostanze che presentano le reazioni degli alcaloidi e il comportamento delle ptomaine del Selmi. (1) E più di recente G. Pouchet, che già aveva scoperto le ptomaine nell'urina fresca, rifacendo l'esperienza su più larga scala, dopo avere sottoposta l'urina ai più complicati processi chimici ne isola tre o quattro basi, che secondo lui vanno notate nell'elenco dei costituenti normali dell'urina. (2)

Pertanto poichè per l'estrazione degli alcaloidi dalle materie putrefatte sono stati impiegati quegli stessi processi, che oggi è provato bastare da sè soli a generarli, si presentano naturalmente varie quistioni: sino a qual punto la putrefazione influisce sulla genesi delle ptomaine? è essa capace per sè sola e in tutti i casi di sviluppare degli alcaloidi o piuttosto non si sono attribuiti alla fermentazione putrida i prodotti della decomposizione portata dai nostri agenti chimici?

Elevare il dubbio, che nella putrefazione delle sostanze proteiche non si sviluppino basi organiche, sembrerà a prima vista urtare direttamente contro tutte le esperienze che dal Selmi in poi si son fatte in questo campo; ma a bene riflettervi io credo che tale supposizione è per esse non solo permessa ma rafforzata.

Se si confrontano infatti le reazioni ottenute dal Selmi (3), da Schwanert (4), da Gautier ed Etard (5) e da altri pei principii estratti dalle sostanze putrefatte con quelle descritte da Bence Jones e Duprè (6), da Gautier e da altri sperimentatori per le materie non putrefatte; se si confrontano particolarmente le reazioni che il Paternò e lo Spica ottennero per l'albume d'uovo fresco (7) con quelle già descritte dal Selmi per l'albume putrefatto (8), si osserverà tra le une e le altre tale analogia da dover conchiudere, che gli stessi alcaloidi si estraggono dalle sostanze animali siano esse o no putrefatte.

Lo stesso Selmi avendo isolato dallo stomaco e dagli intestini freschi l'alcaloide, che aveva già prima ottenuto dalle medesime

(1) Journ. de Pharm. et. Chim. t. VI, p. 126.

(2) Comptes rendus, t. XCVII, p. 1560.

(3) Atti dell'Acc. delle Scienze dell'Ist. di Bologna, S. 3^a, t. II.

(4) Berichte t, VII p. 1332.

(5) Comptes rendus t. XCIV p. 1357 e 1598.

(6) Jaresb. der Chem. anno 1866 p. 753.

(7) Gazz. Chim. ital. t, XII, p. 63.

(8) Atti dell'Acc. dei Lincei, v. IV.

visceri in putrefazione, conchiudeva dicendo, che *la sua prima congettura che l'alcaloide trovato nascesse dalla putrefazione non fu verificata, ma che invece fu dimostrato che esso sussiste nei visceri normali e che non si distrugge, quand'anche abbiano cominciato a decomporli.* (1)

Più esplicito ancora il Pouchet avendo fatto esperienze di confronto fra le ptomaine dell'urina fresca e quelle dell'urina e altre sostanze putrefatte, così si esprime nel luogo già citato: *queste esperienze mi conducono già a considerare se non come identici certo come vicinissimi i composti di natura alcaloidea, ch'esistono normalmente nell'urina, nelle feci e nei diversi escrementi e quelli che si producono nella putrefazione delle materie proteiche, dei cadaveri e dei diversi organi dell'economia.*

Finalmente E. Di Mattei ha dimostrato che la morte prodotta dalle iniezioni delle poltiglie acquose degli organi cadaverici non è dovuta ad un avvelenamento ma ad un'infezione settica, difatti iniettando soluzioni perfettamente depurate dai materiali solidi non si riesce a provocare alcun disturbo. (2)

Un ultimo criterio può ricavarsi dalle strette analogie, che legano nella loro azione fisiologica i diversi principi estratti dalle sostanze fresche e quelli estratti dalle sostanze putrefatte; infatti le esperienze del Selmi, quelle più recenti e più complete del Mosso sulle ptomaine, sino allo studio sulla neurina di V. Cervello (3) concordano tutte nell'attribuire a questi vari alcaloidi un'azione simile a quella del curaro. Ben inteso però ch'io non intendo con questo dare un grande valore al comportamento fisiologico per riguardo alla costituzione chimica, e molto meno concludere, che i diversi alcaloidi ricavati dalle sostanze fresche o putrefatte si riducano tutti alla sola neurina, come pretende il Marino, perchè da una parte le basi isolate dal Nencki, dal Gautier ed Etard, da Mosso e Guareschi, dal Brieger, da Pouchet son lì per attestare il contrario, e d'altra parte bisogna ricordare che molti alcaloidi di origine vegetale, oltre la curarina, di più tutte le basi ammoniacali degli idrocarburi semplici, e i derivati alchilici degli alcaloidi posseggono il carattere di paralizzare le terminazioni periferiche dei nervi motori lasciando intatta la eccitabilità muscolare.

(1) Sulla esistenza di principi alcaloidi naturali nei visceri freschi e putrefatti. Atti della Acc. di Bologna, l. c.

(2) Arch. per le Sc. med. n. VI, p. 24.

(3) Bollettino della Soc. delle Sc. nat. ed econ. di Palermo, v. seduta del 2 marzo 1884.

Adunque se i fatti provano, che le ptomaine degli organi putrefatti sono identiche o vicinissime a quelle estratte dagli organi freschi, stabilito che queste ultime o in tutto o per la massima parte sono dovute al processo d' estrazione, sorge naturalmente il dubbio che anche nelle sostanze putrefatte non se ne contengano, poichè da esse si sono isolate cogli stessi processi. Si potrebbe soltanto opporre, che le materie in putrefazione forniscono gli alcaloidi in maggior quantità che allo stato fresco; ma se si tien presente l'influenza, che gli agenti chimici spiegano sulla loro produzione, è naturale supporre ch'essi debbano avere un'azione più profonda e più estesa sulle sostanze già mezzo disfatte dall'azione dei batteri.

Queste considerazioni mi fecero ritenere come molto opportune delle ricerche più dimostrative sui prodotti della putrefazione, ed eccomi ad esporre i risultati ottenuti col sangue putrefatto.

Ho iniziato le mie esperienze dal sangue in primo luogo perchè esso è un liquido alcalino, e conservando la sua alcalinità durante il processo della decomposizione putrida mi permetteva di venire direttamente allo spossamento coi diversi solventi, senza dovere nemmeno ricorrere agli alcali per la neutralizzazione; in secondo luogo perchè siccome il sangue chimicamente considerato quasi riassume tutto l'organismo animale, le conclusioni dell'esperienza avrebbero acquistato una più grande estensione. Per maggiore sicurezza ho preferito il sangue di cane al bovino, quantunque questo si possa avere in maggiore quantità; e ciò perchè il sangue degli erbivori è probabile contenga tracce degli alcaloidi che essi ingeriscono tutte le ore cogli alimenti.

Del sangue dunque cavato a dei cani per la carotide, non defibrinato, fu tenuto per due giorni alla temperatura di 30° c. e in seguito abbandonato alla lenta putrefazione alla temperatura dell'ambiente (10-15°), in un recipiente preservato dal libero contatto dell'aria. La ricerca degli alcaloidi fu fatta in diversi stadi del processo di decomposizione, ed è inutile dire, che furono adoperati dei solventi assolutamente depurati da tutte le basi.

1°. *Esame. Dopo 15 giorni.* Il sangue esalava un odore putrido notevolissimo, aveva un colorito bruno e presentava reazione nettamente alcalina. Una porzione (circa 700 gr.) fu successivamente dibattuta con quantità relativamente grandi di benzina e di cloriformio.

Estratto benzinico. Il liquido benzinico colorato leggermente in giallo, abbandonato all'evaporazione spontanea lasciò depositare

un residuo solido, bianco, amorfo, di odore putrido, a reazione neutra. Questo residuo fu ripreso con acqua leggermente acidulata con acido solforico, in cui si mostrò pochissimo solubile. La soluzione solforica filtrata, saggiata coll'*acido fosfomolibdico*, coll'*acido picrico*, coll'*ioduro mercurico-potassico*, col *cianuro argentario-potassico*, col *cloruro d'oro*, col *cloruro platinico*, coll'*acido tannico*, coll'*acido iodidrico iodurato*, etc. fornì reazioni assolutamente negative.

Estratto cloroformico. Dietro evaporazione spontanea del cloroformio anch'esso colorato in giallo rimase un residuo solido, brunoastro, di odore putrido, che si dimostrò pochissimo solubile nell'acqua cloridrica. La soluzione cloridrica filtrata non fornì nessuna delle reazioni caratteristiche degli alcaloidi.

2.^o *Esame. Dopo 30 giorni* Il sangue presentava una tinta ancora più scura, un odore più fortemente putrido, reazione più nettamente alcalina. Una seconda porzione (circa 500 gr.) includendovi anche un pezzo del coagulo fu dibattuta prima con benzina poi con cloroformio.

Estratto benzinico. Dietro evaporazione spontanea della benzina rimase un residuo brunoastro, di apparenza tra grasso ed oleoso, di odore sgradevolissimo, a reazione neutra. La soluzione solforica saggiata coi reattivi diede reazioni negative, e iniettata in una rana non provocò alcun fenomeno di avvelenamento.

Estratto cloroformico. Il residuo lasciato del cloroformio più scarso, a reazione neutra fornì anch'esso reazioni negative.

3.^o *Esame. Dopo 50 giorni.* Quest'ultima porzione (500 gr.) puzzolentissima, a reazione decisamente alcalina fu trattata come le precedenti. I solventi lasciarono dei residui oleosi, brunastri, che ripresi con acqua acidulata diedero reazioni negative.

Concludendo, uno dei liquidi più putrescibili abbandonato per due mesi alla putrefazione lenta e precisamente nelle condizioni, che meglio si ritiene favoriscano la produzione delle ptomaine, non ne ha fornito traccia, quantunque esaminato in diversi momenti della decomposizione putrida.

Con ciò io son lontano dal voler conchiudere, che in niun caso la putrefazione possa sviluppare delle basi organiche, bastandomi per ora di avere dimostrato ch'essa non è in tutti i casi da sé sola sufficiente. Anzi poichè, come ho parecchie volte accennato durante la putrefazione la reazione del sangue si conservò costantemente alcalina, è necessario, e mi riserbo di farlo

al più presto, sperimentare sopra una sostanza che s' inacidisca per la putrefazione, essendo possibile che le ptomaine non si formino direttamente per l'azione dei batteri, ma mediamente per azione degli acidi che si sviluppano per la putrefazione.

Siano o non siano queste mie previsioni confermate dalle prossime esperienze, cioè a dire siano o non siano tutte le materie putride esenti perfettamente di alcaloidi, poichè è sempre meglio nelle ricerche tossicologiche non crearne dei nuovi coi nostri reagenti, può fin da ora stabilirsi, che gli attuali processi di estrazione devono essere banditi dalla pratica; e forse lo spossamento diretto coi diversi solventi delle materie rese alcaline, ove non lo siano, con carbonato sodico, sarà dimostrato metodo sicuro, e adeguato alle esigenze dell'analisi.

Palermo—Gabinetto di Materia Medica e Farmacologia sperimentale della R. Università, 9 aprile 1884.

Sabbia meteorica;

di FRANCESCO MAUGINI.

Ognuno conosce il fenomeno che abbiamo avuto, della luce crepuscolare, dalla fine di novembre del 1883 ed interpolatamente sino alla fine di febbrajo 1884, che specialmente in dicembre fu splendidissima, tanto nei crepuscoli del mattino, che in quelli della sera.

Le spiegazioni del fenomeno furono varie ed all'Accademia di Parigi trattarono su questo argomento in varie sedute, distinti accademici, come i proff. Faye, David, Poulet, ed altri, anzi quest'ultimo spiegava il fenomeno colla coincidenza di una temperatura vicina allo zero e di un'atmosfera satura d'umidità, e l'illustre Prof. Tacchini, pregato da me di dirmi la causa di questa meteora, mi scriveva in data del 12 dicembre 1883. « *Una serenità generale, ed una quantità non comune di vapor acqueo diffuso a grande elevazione, concordante colle elevatissime pressioni di quei giorni furono la causa del fenomeno* ».

Altri attribuirono il fenomeno a polveri vulcaniche dell'isole della Sonda, perchè tal fenomeno si ebbe pure dopo la comparsa dell'isola Giulia in faccia a Sciacca in Sicilia, isola che poi è sparita.

I signori Yung, de Nordenskiöld, e Gaston Tissandier, hanno

richiamata l'attenzione del mondo scientifico, sopra l'esistenza del ferro nelle polveri meteoriche, e Yung raccolta a Ginevra della neve caduta nell'ultimo dicembre, e poi fusa, trovò al fondo dei vasi una polvere contenente ferro. Non è a mia conoscenza se il Yung abbia completata l'analisi oltre il ferro.

A questa polvere alcuni vogliono attribuire il fenomeno della luce crepuscolare.

Il sig. de Nordenskiöld, nel dicembre dell'anno scorso, raccolse sulla neve a Stocolma della polvere nera, e fece l'analisi su altra polvere inviatagli dal colonnello Klercker. Questa polvere conteneva molte materie carbonose, che allo stato secco bruciavano con fiamma, e lasciò un residuo rossastro contenente del ferro ossidato, della silice, del nickel, del fosforo, e del cobalto. Il nichel ed il cobalto si elevavano a 0,5 per cento, dietro l'analisi di Nordenskiöld, e dietro quella di Daubrè da grammi 0,4 di polvere bruciata si ebbe gr. 0,008 di nichel e cobalto.

Il fenomeno della luce crepuscolare fu pure osservato in Reggio Calabria, ed ultimamente l'abbiamo veduto, non molto intenso, dal 16 al 19 febbrajo. La notte del 16 al 17 cadde la pioggia, la quale lasciò sulle invetriate della polvere che fu raccolta dal prof. Zisiani sui vetri della sua abitazione, e da me su quelli dell'Istituto.

Questa polvere era cinereo-giallastra, e dubitai che fosse polvere comune.

Siccome delle polveri meteoriche me ne occupai in Sicilia (vedi Rivista Scientifica) e colà le raccoglieva sulle foglie degl'alberi, osservai le foglie anche qui, e vidi una polvere giallo rossastra che le copriva, simile all'aspetto a quella che raccoglieva in Sicilia, e che il compianto padre Secchi faceva derivare dalle sabbie del Sahara.

Ebbi adunque cura di raccoglierne quanta mi fu possibile, ma fatalmente non potei raccoglierne che poca.

La polvere era di color rossastro.

Osservata al microscopio, vi si scorgeva della mica, del quarzo, in grani rotondi, e dei corpi poliedrici irregolari coperti di asperità di color granato, altri corpi neri, e delle sostanze filamentose organiche, provenienti certo dal limo atmosferico.

Spinta alla fiamma in un tubetto di vetro, essa divenne nera, depositandosi sulle pareti fredde del tubo dell'acqua, e delle sostanze carbonose, ed emettendo dei fumi bianchi, di reazione alcalina, e di odore di sostanza azotata bruciata. Bruciata invece su

lamina di platino in piena aria, le sostanze organiche, si bruciarono rendendosi incandescenti, ma senza produrre fiamma, come produceva quella esaminata da Nordenskiöld ancorchè, pure la mia fosse allo stato secco; ma la sua tinta restò rossastra come quella di Stocolma.

Quella nera ottenuta nella combustione nel tubetto, all'aspetto esterno assomigliava precisamente alla polvere dell'ultima eruzione dell'Etna, avvenuta nel maggio del 1879, colla quale, tenendone molta nel mio Laboratorio, potei fare il confronto. Siccome quella polvere conteneva del ferro magnetico, e siccome del ferro ne contenevano quelle esaminate da Yung, da Nordenskiöld etc, provai di far passare la calamita sotto la carta che conteneva detta sabbia privata delle sostanze organiche, e su quella naturale, e vidi che molti granuli neri di essa, seguivano il cammino che faceva fare alla calamita. Fo osservare che nelle sabbie metepriche raccolte in Sicilia, non trovai mai ferro.

Ebbi allora pazientemente la cura, di levare colla calamita il ferro magnetico, da gr. 0,5 di polvere, e pesato poi il ferro, trovai che esso vi era contenuto nella proporzione del 6,40 per cento.

Feci l'eguale esperimento su quella raccolta sulle finestre, ma non trovai tracce di ferro magnetico, perchè naturalmente essendo questo pesante, non restava attaccato ai vetri.

La proporzione del 6,40 per cento che trovai nella sabbia raccolta sulle foglie, è il minimo, perchè ritengo che non tutto mi sia stato possibile di levarlo, perchè trovai ancora del ferro nell'analisi per via umida.

La sabbia privata delle sostanze organiche, e del ferro magnetico la feci bollire con l'acqua, ma questa non mi sciolse nulla.

La trattai allora cogli acidi, ed ebbi una leggera effervescenza, prodotta dai carbonati terrosi, perchè il gas che si produceva non aveva alcun odore.

Mi lasciò nel fondo del piccolo matraccio un residuo, che bene asciutto lo trovai eguale al 38,75 per cento e il quale al microscopio mostrò contenere della mica, del quarzo, e dei corpuscoli neri.

Per cui la composizione di detta sabbia privata delle sostanze organiche, era.

Ferro magnetico Fe_3O_4	6,40
Sostanze insolubili negli acidi	38,75
Sostanze solubili negli acidi	54,85
	<hr/>
	100,00

Nelle sostanze insolubili negli acidi trovai acido solforico, ossido di calcio, silice (in quantità), ossido di magnesio (poco), acido fosforico (poco), ossido di ferro (tracce), arsenico (tracce), ossido di potassio (tracce).

Nelle sostanze solubili negli acidi trovai: ossido di calcio, ossido di magnesio, ossido ferrico (a tale stato lo trovai pure trattando la sabbia con solo acido cloridrico), acido fosforico, e tracce di manganese e nichel. Allumina poca, e ossido di potassio.

Per cui riassumendo in quadro l'analisi.

La sabbia era composta:

Ferro magnetico	6,40
Sostanza insolubile negli acidi	
SO ₄ H ₂ in quantità apprezzabile •	} 38,75
SiO ₂ in quantità idem	
CaO (non molto), MgO (poco)	
PO ₄ H ₃ (poco), Fe ₂ O ₃ (tracce)	
As ₂ O ₃ (tracce), KHO (tracce)	

Nelle sostanze solubili negli acidi	
CaO in quantità abbastanza apprezzabile	} 54,85
Fe ₂ O ₃ idem	
PO ₄ H ₃ (poco), Al ₂ O ₃ (poco)	
NiO ₂ , e NiO (tracce), Mn O (poco)	
KHO (tracce)	
	100,00

La piccola quantità di polvere di cui poteva disporre, m'impedì di fare un'analisi quantitativa completa, e dovetti accontentarmi della qualitativa, fatta nel modo su esposto.

Ebbi dopo il 19 febbrajo la cura di far porre sul tetto dell' Istituto delle capsule di porcellana per procurare di raccogliere altra sabbia, e colla pioggia che qui si ebbe il 29 febbrajo, raccolsi pochissima sabbia, che aveva i caratteri fisico chimici di quella raccolta il 19.

Il 6 ed il 10 marzo ebbimo pure nuova pioggia, ma raccolsi ancor meno quantità di sabbia, di un colore marrone chiaro. Però anche in queste due ultime, vi potei riscontrare del ferro magnetico, ma in molto minor quantità che nelle due prime.

Questa sabbia caduta a Reggio Calabria, differisce da quella di Stoccolma, pel colore, e perchè non conteneva cobalto, e solo tracce di nichel, mentre in quella di Stoccolma tra nichel e cobalto ve ne erano delle quantità relativamente grandi.

Sarà stata questa sabbia che portata a grandi elevazioni, produsse il fenomeno della luce crepuscolare?

Non spetta al chimico il deciderlo: dirò solo che la sera prima della pioggia, io osservai benissimo la luce crepuscolare, non però molto intensa. Nè posso attribuire questa sabbia all'Etna, perchè il fumo dell'Etna prendeva quei giorni la direzione O. S. mentre Reggio riguardo all'Etna, è a N. E., nè l'Etna eruttava ma mandava solo quel solito fumo, che è giornaliero, ed era coperto di neve fino alla cima del cratere, mentre quando emette cenere la cima è nera per la cenere caduta sopra la neve: si deve adunque congetturare che la polvere da me raccolta aveva un'altra provenienza.

Devo anche far notare che quando l'Etna emette ceneri, e che possono arrivare fino qui a Reggio queste sono di colore cenere deciso, nè mai potei raccoglierne di rossastre.

Nelle capsule poste sui tetti e sulle foglie, potei raccogliere della nuova polvere caduta, la quale posta sotto esame trovai affatto priva di ferro: aveva un colore cinereo, e spinta al fuoco, non cambiò colore. Nei giorni 20 corrente 21 e 22, predominava lo scirocco, ed ebbimo pioggia. Giornalmente raccolsi la polvere, ma in nessuna volta potei rinvenirvi del ferro, ed avea ogni polvere raccolta i caratteri di quella del 16, con un poco più di quarzo, forse perchè mista a quella del Sahra, portata dallo scirocco. Quella raccolta oggi colla pioggia, vento N, è cinerea, non ha ferro, e contiene molta mica. Si vede adunque che le sabbie cadute dal febbrajo al 10 marzo erano di una natura tutta loro particolare ».

R. Istituto Tecnico di Reggio Calabria—14 mazo 1884.

Prime ricerche sulla *Bignonia Catalpa*. Acido catalpico:

del Prof. SARDO.

La *bignonia Catalpa* appartenente alla famiglia della *bignoniacee*, tribù *bignoniacee* vere, è un' albero grande, con foglie cordate tondeggianti, acuminate, fiori bianchi, in grandi pannocchie. Il frutto è una capsula coriacea legnosa e cilindrica, a foggia di *siliqua*, grossa quanto il dito mignolo e lunga fino a 50 cm. contenente molte semenze membranose ed alate. Questa pianta è esotica,

originaria dell'America, ma è naturalizzata fra noi e si coltiva per ornamento e per uso medicinale.

Le capsule siliquiformi della *Bignonia* sono usate in medicina come rimedio calmante negli accessi d'asma, e si somministrano sia in decotto sia sotto forma di sciroppo. Dai semi contenuti nelle silique fu estratta una materia butirrica simile al burro di cacao.

Nel luglio del 1882, intrapresi una serie di ricerche sui frutti della *Bignonia*, e debbo far notare che partii dalle silique fresche che non erano ancora giunte allo stato di perfetta maturità.

Cominciai le ricerche col riscaldare in una corrente di vapore gr. 850 di silique di *bignonia* tagliuzzate, raccogliendo circa mezzo litro di distillato il quale presentava colore verdastro, odore particolare e si mostrava neutro alle carte reattive. Questo liquido fu agitato con etere, che all'evaporazione spontanea non lasciò residuo.

Dopo tale trattamento riscaldai a circa 70 cc. le silique con acqua acidulata leggermente con acido solforico, filtrai ed il liquido ottenuto di color rosso bruno, dopo raffreddamento fu agitato con etere in un imbuto a rubinetto chiuso; il liquido eterico colorato in verdastro fatto svaporare spontaneamente abbandonò dei cristallini incolori che presentano i seguenti caratteri:

1. Riscaldati sopra una lamina di platino si carbonizzano svolgendo vapori irritanti.

2. Sono quasi insolubili nell'acqua fredda, alquanto solubili nella bollente.

3. Col cloruro ferrico producono precipitato bianco verdastro.

4. Col cloruro platinico non danno alcun precipitato.

Il decotto acido dopo il trattamento eterico, neutralizzato con soda ed agitato nuovamente con etere non diede alcun risultato degno d'essere notato; come pure dopo il trattamento acido, facendo bollire detti frutti con alcool non si è potuto separare alcuna sostanza. In seguito feci agire l'etere per molte ore sopra 5 chilogrammi di frutti di *bignonia* tagliuzzati, operando in apparecchio a ricadere, indi distillato per eliminare l'etere, il residuo liquido fu lasciato all'evaporazione spontanea. Tale residuo fu trattato replicate volte con solfuro di carbonio per trasportare tutte le materie grasse, e la parte non sciolta fu trattata con un miscuglio di alcool e di etere, filtrato, ed il liquido dopo svaporato a b. m. per eliminare i solventi, raffreddato, si è agitato con etere, ripetendo tale trattamento fino a che l'etere si mostrava scolorato. Riuniti questi trattamenti ad etere si sono distillati a b. m. per ottenere la maggior parte del solvente ed il residuo colorato in giallo

intenso si è abbandonato all'evaporazione spontanea. Si è ottenuta una sostanza rosso-bruna che si è riscaldata con alcool e carbone animale in apparecchio a ricadere, indi svaporato alquanto il liquido a b.m. per eliminare l'eccesso di alcool, si è posto nel vuoto della macchina pneumatica al di sopra dell'acido solforico e si è ottenuto un residuo cristallino, ma in cui i cristalli non si osservavano nettamente. Questo residuo riscaldato a b. m. con soluzione di carbonato di sodio ha prodotto una leggiera effervescenza; si è filtrato ed il liquido acidulato con acido cloridrico ha dato precipitato. Agitando con etere il liquido in cui si trova in sospensione detto precipitato, ed evaporando l'etere si è avuto un residuo che purificato, facendolo bollire con alcool e carbone animale, ha dato un residuo costituito di piccoli cristalli.

Volendo preparare una discreta quantità di questa sostanza cristallina per poterla esaminare, giacchè la quantità ottenuta non rappresentava che circa mezzo grammo di prodotto, non potendo più procurarmi frutti verdi di bignonia per la stagione inoltrata, ricominciai gli stessi trattamenti sopra 30 chilogrammi di frutti secchi. I risultati ottenuti essendo stati negativi, fui d'opinione che la sostanza da me ottenuta non si trovava che nei frutti immaturi; e quindi fui costretto aspettare il mese di luglio dell'anno seguente 1883 per ripigliare il lavoro.

In questo anno impiegando gli stessi trattamenti, leggermente modificati, mi fu possibile ottenere una discreta quantità di questa sostanza che ho potuto studiare.

Questa sostanza in tutti i trattamenti è costantemente accompagnata da una materia resinosa da cui si priva con grande difficoltà. La purificazione non riesce con gli ordinarii solventi; l'acido acetico glaciale si presta alquanto in questa separazione perchè scioglie a preferenza la materia resinosa, però siccome nell'alcool la materia resinosa è alquanto più solubile della sostanza cristallina, ho preferito questo solvente per purificarla, sciogliendo cioè la sostanza nell'alcool, separando la parte solida cristallina che si deposita prima, indi ridisciogliendola nell'alcool, e continuando così l'operazione per diverse volte.

La sostanza così purificata si presenta in cristalli bianchi aventi l'aspetto della resorcina. Nell'acqua è pochissimo solubile comunicandole decisa reazione acida. È solubile nell'alcool, specialmente a caldo; aggiungendo acqua alla soluzione alcoolica l'acido si precipita.

Questa proprietà non l'ho potuto utilizzare per purificare quest'acido dalla materia resinosa, perchè quest'ultima si precipita

ugualmente con l'acqua. Nell'etere è solubilissima, poco solubile nel cloroformio, quasi insolubile nel solfuro di carbonio. Il punto di fusione è 205-207°. Non contiene azoto.

L'analisi elementare di questa sostanza ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,560 diedero gr. 1,2445 di anidride carbonica e gr. 0,2325 d'acqua.

II. gr. 0,239 diedero gr. 0,529 di anidride carbonica e gr. 0,1105 di acqua.

Cioè in 100 parti.

	I	II
Carbonio	60,60	60,38
Idrogeno	4,61	5,13

Ho preparato il sale d'argento precipitando la soluzione acquosa del sale ammonico di questo acido con nitrato d'argento. Si è ottenuto un precipitato che nell'atto che si forma è perfettamente bianco, ma immediatamente, anche operando con tutte le precauzioni per evitare la luce, diviene bruno per una specie di riduzione che avviene.

Questo sale con la calcinazione ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,237 hanno lasciato un residuo di 0,106 di argento.

II. gr. 0,3335 hanno lasciato gr. 0,1495 d'argento.

III. gr. 0,207 hanno dato gr. 0,0925 d'argento.

Calcolato per 100.

	I	II	III
Argento	44,72	44,97	44,68

Ho preparato anche il sale di bario riscaldando a b. m. l'acido con il carbonato di bario puro stemperato nell'acqua. Allorchè la temperatura è giunta a circa 60° si ha una effervescenza manifesta. Filtrato il liquido e concentrato a b. m. a misura che si concentra acquista un colore rossastro, perchè il sale di bario si scompone. Per impedire la scomposizione la soluzione di sale di bario l'ho concentrata nel vuoto e si sono ottenute delle laminette splendidi bianche.

La calcinazione di questo sale con acido solforico ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,297 di sale disseccato nel vuoto ha dato gr. 0,159 di solfato di bario.

II. gr. 0,2875 ha fornito gr. 0,1540 di solfato di bario,

Calcolando per 100 si ottiene:

	I	II
Bario	31,47	31,58

Il sale di bario dopo disseccato nel vuoto si è riscaldato per 2 ore alla temperatura di 135 cc. Gr. 0,261 di sale hanno perduto gr. 0,013 di acqua.

Calcolato per 100 si ottiene:

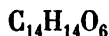
Acqua	4,98
-------	------

Ho anche eseguito la determinazione del bario nel sale disseccato a 135°.

Gr. 0,248 hanno fornito 0,142 di solfato di bario. Per 100.

Bario	33,66
-------	-------

Calcolando da questi risultati l'acido menzionato potrebbe avere benissimo la formola seguente:



che richiede:

Carbonio	60,43
Idrogeno	5,03
Ossigeno	34,54

Questo acido sarebbe bibasico ed il suo sale d'argento avrebbe la formola $C_{14}H_{12}Ag_2O_6$ per la quale si calcola l'argento 43,90.

Il sale di bario cristallizzerebbe con 1 molecola di acqua, quindi la sua formola sarebbe:



che richiede:

Bario sale anidro	33,17
Acqua di cristallizzazione	14,17
Bario sale idrato	31,68

Ammissa per l'acido estratto della bigonia catalpa, e che io chiamo acido *catalpico* la formola sopra indicata $C_{14}H_{14}O_6$, risulterebbe isomero all'acido idrocardenico e si avvicinerrebbe per le proprietà all'acido ipecacuanico, il quale differisce dall'acido catalpico per 1 molecola d'acqua ed 1 di idrogeno, ma è ugualmente un'acido bibasico.

A me sembra che l'analisi già fatte permettono di accettare la sopradetta formola; in ogni modo però continuerò lo studio di

questo acido non appena mi sarà possibile preparare altra quantità di prodotto,

Questo lavoro fu cominciato nell'Istituto Chimico della nostra Università.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica. Napoli, marzo 1881.

Sull'ossimetilene:

nota di LEONARDO PRATESI.

Sotto i nomi di triossimetilene, triformaldeide e paraformaldeide è conosciuto oggi il corpo scoperto nel 1859 da Butlerow, facendo agire l'ioduro di metilene sull'ossido o sull'acetato d'argento (1), e che io ora per le ragioni che saranno indicate più in là, chiamo semplicemente *ossimetilene*. Butlerow ritenne, in seguito ad una inesatta determinazione di densità di vapore, che questo corpo avesse la formola $C_2H_4O_2$ e perciò lo chiamò diossimetilene, nome che gli rimase sino al 1869, epoca in cui A. W. Hofmann, che l'ottenne facendo agire un miscuglio d'aria e di vapori d'alcool metilico su del platino riscaldato, avendone di nuovo determinata la densità di vapore (2), che trovò eguale a 15 rispetto a quella dell'idrogeno, rigettò la formola $C_2H_4O_2$, che richiede una densità eguale a 30. Hofmann ammettendo per questo corpo la dissociazione, lo considerò come un polimero dell'aldeide formica, e propriamente come la triformaldeide o paraformaldeide o triossimetilene $(CH_2O)_3$, fondandosi sul fatto che la sua soluzione acquosa si trasforma coll'idrogeno solforato nel trisolfometilene $(CH_2S)_3$ la cui formola è convalidata dalla densità di vapore, e dai composti che forma col nitrato d'argento $C_3H_6S_3, AgNO_3, H_2O; C_3H_6S_3, 2AgNO_3$ (3). A conferma di ciò si può aggiungere che il trisolfometilene col solfato d'argento a 170° dà l'ossimetilene (4).

Tuttavia queste considerazioni non sembrano sufficienti a render certa la formola $C_3H_6O_3$ data all'ossimetilene; infatti l'argo-

(1) Annalen d. Ch. u. Pharm. CXI. 242.

(2) Berich. d. deut. chem. Gesell. 1869, 198.

(3) Berich. d. deut. chem. Gesells. 1870, 584.

(4) Girard. C. R. 1870, 625.

mento principale invocato a questo riguardo si è quello che la soluzione dell'ossimetilene coll'idrogeno solforato dà il trisolfometilene, ossia avrebbe qui luogo una semplice sostituzione dell'ossigeno collo zolfo; ma anche la soluzione dell'aldeide acetica dà coll'idrogeno solforato la tritioaldeide (C_2H_4S)₃, o almeno un corpo che colla massima facilità si trasforma in tritioaldeide, per modo che basandosi semplicemente su questo fatto si potrebbe essere indotti ad attribuire all'aldeide ordinaria una formola tripla di quella che ha. Inoltre, se si paragonano i caratteri dell'ossimetilene con quelli della triacetaldeide o paraldeide non si riscontrano analogie: piuttosto qualche rassomiglianza si trova con la metaldeide (C_2H_4O)_n.

Con queste vedute, cioè che il così detto triossimetilene non fosse tale, cioè non avesse la formola $(CH_2O)_3$, intrapresi lo studio di questa sostanza; e cercai anzitutto di trasformarla in corpi la conoscenza dei quali avrebbe potuto rischiarare la questione. Presento qui uno dei risultati ottenuti.

Riscaldando verso 115° l'ossimetilene con tracce d'acido solforico in un tubo di vetro chiuso e disposto in modo da riscaldare solo quella porzione del tubo ove si trova l'ossimetilene, cosicchè si possa sublimare il prodotto a misura che si forma, si ottengono sublimati, insieme a dell'ossimetilene inalterato, degli aghi cristallini. È da notare che si deve adoperare sostanza ben secca, che se vi è umidità questa si condensa nella parte fredda del tubo ed impedisce la formazione dei cristalli o piuttosto li scioglie. Nel caso in cui si condensasse dell'umidità converrebbe d'interrompere l'operazione allorquando cessa di condensarsi altra umidità, lasciar raffreddare alquanto e tagliare il tubo al confine dell'umidità, isolando così l'ossimetilene secco che si riscalda poi in un altro tubo.

La massa sublimata la si purifica risublimandola una o due volte ad una temperatura relativamente bassa, cioè a circa 45°, in un tubo di 15 o 20 centimetri di lunghezza e chiuso con un tappo. Si hanno così dei cristalli dapprima sottilissimi, e che si possono avere lunghissimi, anche di 10 centimetri se la sublimazione si fa in un pallone, che poi si vanno ingrossando vicino alle pareti del recipiente. Questi cristalli si possono piegare in tutti i sensi, e sono tenaci così che non si possono polverizzare; hanno l'odore sommamente irritante dell'ossimetilene e si volatilizzano facilmente anche a temperatura ordinaria, cosicchè abbandonando a sè il recipiente che li contiene si osservano ordinariamente nuove sublimazioni sulle pareti del recipiente, le quali, per la situazione del medesimo, sono di poco a temperatura inferiore alle altre; fondono

a 60-64°. Si sciolgono nell'acqua, nell'alcool, nell'etere; la loro soluzione ha reazione neutra, e riduce il nitrato d'argento ammoniacale in presenza di potassa. La soluzione acquosa evaporata lentamente non lascia alcun residuo.

La composizione di questi cristalli corrisponde alla formola più semplice CH_2O , infatti :

I. Gr. 0,3027 di sostanza , tenuta per più giorni sul cloruro di calcio, diedero nelle combustioni, gr. 0,4397 d'anidride carbonica e gr. 0,1808 d'acqua.

II gr. 0,1439 di sostanza diedero gr. 0,2097 d' anidride carbonica e gr. 0,0867 d'acqua.

Ciò corrisponde alla composizione centesimale.

	Trovato		Calcolato per
	I	II	CH_2O
C	39,62	39,74	40,00
H	6,64	6,69	6,67
O	—	—	53,33
			<hr/>
			100,00

Due determinazioni di densità di vapore fatte col metodo d'Hofmann in vapori d'anilina, diedero in media 44,9 rispetto all'idrogeno, il che corrisponde al peso molecolare 90 e perciò alla formola $(\text{CH}_2\text{O})_3$.

L'esistenza di questo corpo ben diverso dall'ossimetilene rende sempre meno ammissibile per quest'ultimo la formola proposta da Hofmann, per cui propongo di dare al corpo scoperto dal Butlerow la formola provvisoria $(\text{CH}_2\text{O})^n$ e di chiamarlo semplicemente ossimetilene, riserbando la formola $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ al corpo da me scoperto, che per ora chiamerò *α-triossimetilene* e ciò per evitare le confusioni che verrebbero se lo chiamassi semplicemente triossimetilene.

In una prossima nota spero di poter far conoscere alcune delle trasformazioni che subisce questo nuovo corpo.

Napoli, marzo 1884.

Colorazione della fiamma d'idrogeno

del Dr. SAVERIO SANTINI.

Comunemente si ritiene che l'idrogeno bruci con fiamma pallida od incolore, nè so che altri fin ora abbia fatto osservare che l'idrogeno, in circostanze speciali, possa bruciare con fiamma colorata. In ogni modo le mie osservazioni potranno servire di conferma.

Ritenendo come assolutamente vero, che l'idrogeno bruci con fiamma incolore, rimasi assai meravigliato la prima volta, quando appressando ad una fiamma ad alcole un tubo da saggio pieno di gas idrogeno, proveniente dall'elettrolisi dell'acqua acidulata con ac. solforico, vidi che esso bruciava con fiamma azzurra.

In prima la credei un'accidentalità, ma ripetendo più e più volte l'esperienza trovai spessissimo riprodursi lo stesso fatto. Dico spessissimo, e non sempre, perchè qualche volta manca tale colorazione; ed anzi, in proposito, credo opportuno avvertire subito, che per verificare i fenomeni da me osservati non bisogna arrestarsi ad un primo risultato negativo, nè sfiduciarsi; ma bisogna ripetere reiteratamente le esperienze, perchè sembra che la colorazione varj colla massima facilità, e per cause inapprezzabili. Essendo l'idrogeno elettrolitico uno stato allotropico dell'idrogeno, paragonabile a quello dell'ozono, (Osann) si può pensare che a questo stato particolare si debba la colorazione, ma ciò viene escluso dall'altro fatto, che essa si presenta anco coll'idrogeno proveniente dalla decomposizione dell'acqua sul ferro rovente, con quello ottenuto dalla reazione dell'ac. solforico sullo zinco, e dell'alluminio sulla potassa, o soda caustica; a meno che non si voglia ammettere che tutte queste reazioni forniscano l'idrogeno nello stesso stato.

Il colore azzurro della fiamma richiama quello del cianogeno, dell'ossido di carbonio, di qualche carburo d'idrogeno, dell'anidride solforosa, dell'idrogeno solforato e del solfuro di carbonio. Ma donde possono derivare simili composti? Nell'elettrolisi dell'acqua acidulata, e nella reazione dell'acido solforico sullo zinco, se si vuole, si può immaginare, che si possano produrre alcuni dei suddetti composti di solfo; ma niuna

ragione troviamo nella decomposizione della soda coll'alluminio, nè in quella del vapore di acqua sul ferro rovente: mentre in quest'ultimo caso si può supporre che il ferro non essendo puro possa dare dell'ossido di carbonio; o qualche carburo d'idrogeno; o che, cosa strana, dell'ossido di carbonio, proveniente dalla combustione incompleta del carbone nel fornello, abbia attraversato la canna di ferro. Così pure si può immaginare che qualche carburo d'idrogeno si svolga per la reazione dell'idrogeno nascente sul carbone, che può accompagnare lo zinco impuro del commercio; sebbene la stessa colorazione l'ho pure ottenuta collo zinco puro granulato che si usa per le ricerche tossicologiche. In tutte le esperienze non mi son potuto servire di questo zinco, perchè per quante cautele si prendano non si ottiene quell'abbondante efflusso d'idrogeno che è necessario per avere sensibili i fenomeni qui esposti, ma invece usai dello zinco fuso che già mi escludeva alcuni corpi; ed in ogni modo per accertarmi che il gas non fosse accompagnato dai suddetti corpi, e da altri, come l'idrogeno arsenicale, l'idrogeno fosforato ecc. ecc. l'ho fatto attraversare una soluzione di soda caustica, e di bicloruro di mercurio; e la fiamma del gas, raccolto in tubi da saggio e guardata all'oscuro, si presenta sempre di colore azzurro. I prodotti della combustione non danno indizio di anidride carbonica, e di ac. solforico.

Lo Schröetter, spiegando il fenomeno dell'armonia chimica, dice che nella fiamma d'idrogeno osservata all'oscuro, oltre quella allungata e gialla ne apparisce un'altra azzurra e pallida, la quale sembra entrare nel cannello di sviluppo, e che ha per base, a simiglianza della fiamma principale, l'orifizio affilato; le due fiamme non bruciano contemporaneamente, ma si succedono per intervalli brevissimi, producendo per tal modo intermittenze molto accostate, d'onde le vibrazioni, ed il suono.

Io ho esaminato la fiamma, che si svolge da un cannellino di platino, in tali condizioni; e dirò, che alcuna volta apparisce nella fiamma libera una lingua nel centro di colore azzurro, e tal'altra verde; e ciò in relazione coll'efflusso del gas, maggiore nel primo caso, minore nel secondo. La fiamma poi si converte quasi completamente in azzurro quando venga introdotta in un tubo di vetro di 4 cent. di diametro e lungo 10 cent., massime là dove tocca il vetro. Anzi immergendo gradatamente il tubo la parte superiore della fiamma si fa completamente azzurra, e quando si giunge presso all'altra estremità aperta del tubo, pare che la fiamma stenti ad uscire, e rimane come schiacciata; ma seguitando

ad immergere il tubo, quando la parte azzurra viene in contatto dell'aria esterna, con un piccolo scoppio torna a bruciare presentandosi giallastra, o giallo-verdastra. Cosicchè in questa combustione, in senso longitudinale; si distinguono tre zone, la inferiore di color giallastro, la media azzurra, e la superiore, fuori del tubo, giallastra, o giallo-verdastra. Talvolta in questa esperienza insieme all'azzurro una parte della fiamma si presenta di color verde.

Molto più bello il fenomeno si presenta usando lo stesso tubo curvato ad una estremità per un piccolo tratto; quando la fiamma giunge presso la curvatura, lo spazio del ramo più corto si riempie di una nebbia azzurra luminosa, che si può vedere fissando l'occhio a questa apertura.

Schiacciando poi la fiamma con una capsula o piattino di porcellana, nel mezzo si presenta un cerchio verde, il quale viene circondato da un'atmosfera luminosa di colore azzurro.

Nè si può credere che tale colorazione sia dovuta alla materia di cui è costituito il vetro. Ho ripetuto perciò l'esperienza ricoprendo la fiamma con un tubo di 5 cent. di diametro e lungo 1 metro circa aperto ad ambedue l'estremità, in cui la fiamma si presenta del suo colore ordinario producendovi l'armonia chimica. Vi spinsi prima dell'aria senza nessun risultato, poi mediante un cannello di vetro diressi contro le pareti del tubo l'aria proveniente dai miei polmoni, e continuando a soffiare, fino a resistenza, osservai che la fiamma dapprima si faceva bruna, e a mano a mano andava assumendo il colore azzurro più volte notato. Di più infine della espirazione, specialmente se molto prolungata, appariva nel mezzo della fiamma in senso longitudinale una lingua sottile di color verde.

Dubitando che i prodotti della espirazione producessero tale colorazione ripetei l'esperienza immergendo la fiamma per 3 o 4 cent. in un tubo del diametro di 5 centimetri, lungo 40 cent. aperto ad una estremità, e terminato all'altra con un tubo di piccolissimo diametro aperto e piegato a gomito. Dopo pochi momenti la fiamma comincia ad imbrunire, o meglio acquista un colore misto che non saprei definire, poi si fa azzurra ed una parte si presenta di color verde. La fiamma si espande assai, riempiendo per alcuni centimetri la parte inferiore del tubo e per tutta la sua sezione; si forma cioè una nebbia fosforescente colorata di azzurro e di verde, e infine si spegne.

Tale colorazione verde è bene che sia tenuta presente nei casi di ricerca del fosforo.

Questa varia colorazione m'indusse ad esaminare più minutamente la fiamma d'idrogeno, che si svolge da un becco a punta di platino. Essendo abbondante lo sviluppo del gas non solo nel mezzo si presenta distintissima la lingua verde, ma questa lingua è circondata da una zona che pare bruna a primo aspetto, ma, più attentamente esaminata vi si distingue una zona turchina che va esternamente degradando all'indaco e al violetto; e se lo sviluppo è abbondantissimo, nel mezzo viene la lingua azzurra, e all'esterno violetto si veggono di quando in quando dei fiocchi rossi, al di là dei quali viene una zona gialla, e questa è limitata da un'aureola sottilissima, difficile a distinguere, di color cinereo.

L'esistenza di questi colori nella fiamma ad idrogeno, come ho detto, è in relazione coll'efflusso del gas, talmente che, abbondante a sè stessa la fiamma, venendo meno la reazione fra lo zinco e l'ac. solforico, questi colori si rendono meno sensibili, ed ultima a scomparire è la lingua verde.

E poichè il colore verde, azzurro, azzurro-violetto si può ottenere a volontà schiacciando la fiamma, o, forse meglio, diminuendo il contatto dell'ossigeno coll'idrogeno come abbiamo mostrato, mi pare che si possa concludere che l'idrogeno non bruci con fiamma incolore, ma che la fiamma dell'idrogeno presenti i colori dello spettro, combusto che sia in condizioni convenienti. E che la fiamma ad idrogeno abbia tutti i colori dello spettro ce lo mostra ancora l'analisi spettroscopica.

Le ragioni di tale varietà di colori, avuto riguardo al modo ed ai mezzi usati nelle esperienze citate, non si possono ricercare che nel *solo idrogeno*, epperchè mi sembra che nelle leggi dell'ottica possa risiederne la spiegazione.

Si sa che ai varj colori corrispondono onde eterree luminose differenti in grandezza ed in numero, e che queste onde luminose vanno aumentando di numero e diminuendo di lunghezza dal rosso al violetto.

La fiamma dell'idrogeno nel centro è verde, e venendo all'esterno apparisce turchino indaco, violetto. Ciò è naturale se pensiamo che il gas che esce dal becco, quantunque in massima quantità, non trova sufficiente ossigeno per bruciare, mentre questa quantità si fa maggiore venendo più esternamente; e se pensiamo che alla maggior combustione corrisponde maggior calore, e maggior moto nell'etere. Ciò non solo viene confortato dal modo secondo cui sono distribuiti i calori nella fiamma, ma anco dagli altri esperimenti diretti a riprodurre questi colori; troviamo cioè

che là dove è meno l'ossigeno si presenta il verde, dove è più l'azzurro.

Ma abbiamo accennato che talvolta apparisce nell'interno una lingua azzurra nel posto della verde, e ciò quando lo sviluppo del gas è molto abbondante. Questo fatto parrebbe in contradizione con l'addotta spiegazione, ma vi concorda, se riflettiamo che la violenza con cui esce il gas stabilisce una colonna ascendente di aria ed un rimescolamento di aria e di gas, ed infatti a mano a mano che va scemando lo sviluppo, per la dimiunita reazione, e la fiamma si rende più tranquilla, l'azzurro si cambia in verde.

Così pure potrebbesi obbiettare che come, per diminuzione di efflusso, all'azzurro si sostituisce il verde, a questo dovrebbe tener dietro il giallo, l'arancio, il rosso. Invece abbiamo indicato che dei fiocchi rossi appariscono all'esterno della fiamma. E ciò può pure spiegarsi collo stesso principio; poichè all'esterno, dove è massimo l'afflusso dell'aria, vi rimane, relativamente, una piccola quantità d'idrogeno.

La spiegazione addotta mi pare che in genere, possa essere in armonia col fenomeno della combustione dei corpi organici; i quali, disgregati prima nei loro elementi organogeni, si combinano all'ossigeno producendo la fiamma munita di tutti i colori; e che possa spiegare altresì il fenomeno dello spettro, che spontaneamente si presenta in una fiamma che tremoli. Anche in questo fatto avremmo che l'idrogeno, per il tremolio della fiamma, verrebbe a trovarsi variamente condensato, ed in diverso contatto dell'ossigeno.

Forse anche il condensamento sembra avere un'influenza sul vario colore della fiamma, dappoichè l'idrogeno, raccolto e bruciato in un tubo da saggio, talvolta si presenta verde. È assai difficile notare la pressione sotto cui deve essere raccolto perchè bruci con questo colore, io non l'ho potuta apprezzare, sebbene più e più volte l'abbia ottenuto in questo stato, specialmente raccolto nel mercurio.

Infine, se non fosse somma arditezza, pensando alla quantità immensa d'idrogeno esistente nel sole, a cui i fisici attribuiscono in gran parte la sua attività; ritenendo le risultanze spettroscopiche che ammettono uno stato continuo di variazione nella sua densità e luminosità, e ricordando, come il Lockyer, nell'eclissi del 1870 ritrovò nella Leucosfera, oltre l'idrogeno, un nuovo elemento l'*Helium*, esistente in uno stato di quasi infinita tenuità, che forma nello spettro una riga verde, si potrebbe domandare: Questa colorazione verde potrà esser dovuta alla combustione dell'idrogeno

in una delle condizioni indicate? Oppure l'idrogeno potrà essere accompagnato da questo nuovo elemento solare? Ed ancora, nelle sue grandi eruzioni, potrà trovarsi nello stato da bruciare con varia colorazione?

Macerata, 27 dicembre, 1883.

Sintesi dell'acido paraossimetilossifenilcinnamico;

nota di ANTONIO VALENTINI.

Il professore Ogialoro, (1) mettendo a reagire aldeide benzoica con fenolglicolato sodico e anidride acetica, riusciva a separare dal prodotto della reazione il nuovo acido ossifenilcinnamico fusibile a 179° - 180° , e dimostrava che contemporaneamente a quest'acido si formava dell'acido cinnamico.

Ho voluto vedere se, sostituendo all'aldeide benzoica aldeide anisica veniva a formarsi il solo acido paraossimetilossifenilcinnamico, ovvero se avessimo avuto nello stesso tempo la produzione dell'acido paraossimetilcinnamico $C_{10}H_{10}O_3$, fusibile a 171° , e che il Perkin (2), come è noto, otteneva sinteticamente, scaldando aldeide anisica con acetato sodico e anidride acetica.

Ho preso adunque gr. 100 di fenolglicolato sodico (l'acido fenolglicolico fu preparato col metodo di Giocosa), disseccato a 120° e l'ho riscaldato per sei ore in apparecchio a ricadere tra 150° - 160° , con gr. 80 di aldeide anisica e gr. 300 di anidride acetica. Il prodotto ottenuto dal raffreddamento si presentava solo in parte cristallizzato. Aggiungendo acqua, facendo bollire per mez'ora e lasciando poi il tutto in riposo per qualche tempo, si è ottenuta una sostanza oleosa, che, separata dalle acque, venne trattata a caldo con una soluzione di carbonato sodico fino a reazione alcalina. Agitando la massa con etere, si è riuscito a separare l'aldeide anisica rimasta incombinata. La soluzione alcalina, già trattata con etere, filtrata ed acidificata con acido cloridrico lascia depositare una sostanza fioccosa di colore bianco-giallastro, che, raccolta sul filtro e lavata bene, si è messa ad asciugare tra carta. Una serie di cri-

(1) Vedi *Gazz. chimica ital.* T. X, p. 481.

(2) *Jhars.* 1877, 792.

stallizzazioni successivamente fatte, trattando a caldo l'accennata sostanza con un miscuglio di tre parti di acqua ed una di alcool, permettono di separare dell'acido paraossimetilcinnamico impuro, mentre resta indisciolto il nuovo acido paraossimetilossifenilcinnamico. Mi sono assicurato che il primo era veramente dell'acido paraossimetilcinnamico, perchè ricristallizzato dall'alcool assoluto si è mostrato col punto di fusione situato a 172° (non corretto) e all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. Gr. 0,187 di sostanza hanno dato gr. 0,4655 di anidride carbonica e gr. 0,1080 di acqua.

Calcolando per cento parti si ha:

Carbonio	67,89 %
Idrogeno	6,41

II. Gr. 0,273 di sale di argento bruciati con ossido di rame e ossigeno diedero gr. 0,4195 di anidride carbonica.

III. Gr. 0,2055 di sale diedero gr. 0,317 di anidride carbonica e gr. 0,081 di acqua.

IV. Gr. 0,2835 di sostanza calcinati lasciarono gr. 0,1095 di argento metallico.

V. Gr. 0,239 di sale fornirono gr. 0,093 di argento metallico.

Calcolando per cento parti si ha:

	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	41,90	42,16	—	—
Idrogeno	—	4,38	—	—
Argento	—	—	38,62	38,8

La teoria per l'acido paraossifenilcinnamico $C_{10}H_{10}O_3$ vuole:

Carbonio	67,4 %
Idrogeno	5,6

e per il sale di argento $C_{10}H_9O_3Ag$:

Carbonio	42,1 %
Idrogeno	3,1
Argento	37,9.

La parte del prodotto rimasta indisciolta nei varii trattamenti con acqua alcoolizzata si è sciolta nell'alcool assoluto a caldo. Questa soluzione col raffreddamento lascia depositare una sostanza cristallizzata in tavolette rettangolari gialle, le quali però si possono avere bianche o quasi, per uno o più trattamenti con carbone

animale. Si fondono a 200° e alle analisi hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1655 di sostanza, già per alcuni giorni dissecata sopra acido solforico fornirono gr. 0,4315 di anidride carbonica e gr. 0,0905 di acqua.

II. Gr. 0,158 di sostanza diedero gr. 0,4065 di anidride carbonica e gr. 0,080 di acqua.

III. Gr. 0,2155 di sostanza fornirono gr. 0,5650 di anidride carbonica e gr. 0,1135 di acqua.

IV. Gr. 0,195 di sostanza fornirono gr. 0,5050 di anidride carbonica e gr. 0,095 di acqua.

V. Gr. 0,1493 di sostanza diedero gr. 0,3907 di anidride carbonica e gr. 0,0863 di acqua.

Calcolando per cento parti si ha:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	71,10	70,16	71,50	70,63	71,36
Idrogeno	6,07	5,62	5,85	5,31	6,42.

La teoria per la formola $C_{16}H_{14}O_4$ dell'acido paraossimetilossifenilcinnamico vuole:

Carbonio	71,11 %
Idrogeno	5,18

Etere metilico. Ho preparato quest'etere sciogliendo l'acido nell'alcool metilico, e saturando a caldo con acido cloridrico secco. Distillato l'eccesso dell'alcool, il residuo rosso-bruno ottenuto fu trattato con soluzione di carbonato sodico e poi agitato con etere. L'estratto etereo, eliminato il solvente, venne cristallizzato da un miscuglio con parti uguali di acqua e di alcool. L'etere così preparato si presenta in laminette rettangolari bianche e splendenti, fusibili a 100°, che alle analisi ci hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1705 di sostanza fornirono gr. 0,4445 di anidride carbonica e gr. 0,0985 di acqua.

II. Gr. 0,171 di sostanza diedero gr. 0,451 di anidride carbonica.

III. Gr. 0,133 di sostanza fornirono gr. 0,351 di anidride carbonica e gr. 0,070 di acqua.

Calcolando per cento parti si ha:

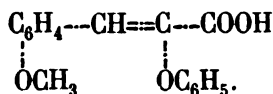
	I.	II.	III.
Carbonio	71,10	71,93	71,97
Idrogeno	6,42	—	5,84.

La teoria per la formola $C_{17}H_{16}O_4$ dell'etere metilico dell'acido paraossimetilossifenilcinnamico vuole:

Carbonio	71,83 %
Idrogeno	5,63.

Risulta adunque da queste esperienze che l'aldeide anisica scaldata col fenolglicolato sodico e l'anidride acetica genera gli acidi paraossimetilossifenilcinnamico e paraossimetilcinnamico; cioè a dire che si comporta in modo simile all'aldeide benzoica, la quale nelle stesse condizioni ha dato gli acidi ossifenilcinnamico e cinnamico. Io debbo aggiungere a questo proposito che nella trasformazione dell'acido fenolglicolico nel sale di sodio corrispondente ho fatto del mio meglio per non aggiungere un eccesso di carbonato.

Secondo le nostre conoscenze la formola razionale dell'acido paraossimetilossifenilcinnamico sarebbe la seguente:



Istituto chimico della R. Università di Napoli, marzo 1884.

**Sulla questione dei doppi legami tra carbonio e carbonio
dal punto di vista della chimica ottica;**

nota di RAFFAELE NASINI.

Sino dal maggio dell'anno decorso comparve nei *transunti* dell'Accademia dei Lincei una nota preliminare pubblicata dal dott. Bernheimer e da me, in cui veniva detto che l'ipotesi di Brühl, che ogni doppio legame tra carbonio e carbonio faccia aumentare di una quantità costante la rifrazione molecolare, non era confermata dai fatti (1). In appoggio citammo le esperienze da noi eseguite sopra alcuni derivati della naftalina e sopra altri composti, come l'anetolo e l'alcool cinnamico, che contengono quattro doppi legami. Questa nota fu riprodotta, pure nel maggio, nella *Gazzetta*

(1) Atti della R. Accademia dei Lincei. *Transunti* (3) VII.

Chimica Italiana (1) ed un breve sunto in tedesco comparve poi il mese di luglio, nei Beiblätter di Wiedemann (2). Ora nel mese di settembre il sig. Kanonnikoff presentò alla Società fisico-chimica russa (3) una memoria, un largo sunto della quale si trova nel fascicolo 18 dei resoconti della Società chimica tedesca (4), pubblicato il 14 gennaio 1884, nella quale egli studia i poteri rifrangenti specifici e molecolari di alcuni dei composti già da noi considerati e giunge a conclusioni perfettamente opposte, cioè che la regola di Brühl anche per i derivati della naftalina, l'alcool cinnamico ecc. si mantiene pienamente. Sembra che il sig. Kanonnikoff non conoscesse le nostre esperienze giacchè non le cita affatto. E poichè è molto strano, che le medesime osservazioni conducano a conseguenze diametralmente opposte, così ho creduto necessario di pubblicare una piccola nota per spiegare il disaccordo, rimandando poi, per maggiori particolari, alla memoria già dal dott. Bernheimer e da me presentata all'Accademia dei Lincei.

Il sig. Kanonnikoff non esperimenta sulle sostanze di per sè, o solide o liquide, ma sibbene sulle loro soluzioni, giacchè egli ammette che dalle soluzioni si possa dedurre con tutta sicurezza il valore della rifrazione specifica delle sostanze sciolte. In appoggio a questa sua opinione cita alcuni fatti tra i quali i seguenti: per soluzioni di idrato di cloratio, la cui concentrazione variava da 33,22 a 3,92 %, egli ottenne dei valori di $\frac{A-1}{d}$ che variavano, senza apparente regolarità, da 0,2888 a 0,2897 (diff. 0,0009): per lo zucchero di canna, per concentrazioni tra 15,00 a 6,42 %, i valori $\frac{A-1}{d}$ variavano tra 0,3381 e 0,3426 (diff. 0,0045). In altri casi le differenze tra i poteri rifrangenti specifici non sono così elevate, ma sono anche minori le differenze tra le concentrazioni. Non credo che tali differenze sieno dello stesso ordine di quelle, che si possono attribuire ad errori di osservazione, almeno quando le esperienze si fanno con tutte le cure: ma poichè Landolt, e gli altri dopo di lui, hanno ammesso che le impurezze di una sostanza possono far commettere anche un errore di 0,0030—0,0035 (per la costante A di Cauchy) così bisognerebbe concludere, che

(1) *Gazz. Chimica* T. XIII, pag. 137.

(2) *Beiblätter* etc. VII, 528.

(3) *Journal de la Société physico chimique russe*. T. XV, n. 7, p. 434.

(4) *Berl. Ber.* XVI, 3047.

realmente dalle soluzioni si può dedurre il valore della rifrazione specifica con una esattezza sufficiente per gli studi di chimica fisica. Però il sig. Kanonnikoff ha fatto troppo poche esperienze e in limiti troppo poco estesi di concentrazione, e d'altra parte ci sono altri osservatori che giungono a risultati ben diversi dai suoi, giacchè trovano tra i valori di $\frac{A-1}{d}$ differenze molto più forti. Infatti P. P. Bedson e W. Carleton Williams (1) pubblicarono nel 1881 un lavoro col quale credettero di dimostrare che, conformemente a quello che aveva asserito Gladstone, si può dalle soluzioni dedurre la rifrazione specifica delle sostanze disciolte. Essi esperimentarono sempre sulle soluzioni e sulla sostanza di per sè o liquida o solida. Però, dai numeri che essi portano, a me sembra si deduca precisamente il contrario di quello che essi vollero dimostrare. Infatti per il fenolo i valori di $\frac{A-1}{d}$ oscillano tra 0,4799 e 0,4900 (diff. 0,0101), per il sal gemma tra 0,2415 e 0,2587 (diff. 0,0172), per il borace tra 0,2013 e 0,2187 (diff. 0,0174), per l'acido borico tra 0,2383 e 0,2560 (diff. 0,0177) e finalmente per il metafosfato sodico tra 0,1919 e 0,1828 (diff. 0,0099). Come si vede le differenze salgono a circa 0,02 mentre, anche nei casi più sfavorevoli, non si può commettere un errore maggiore di 0,0030—0,0035. Le esperienze esattissime di Damien (2) dimostrarono che gli indici dell'ioduro di potassio dedotti da una serie di soluzioni più o meno concentrate, sono talmente diversi che non si può contare sulla seconda cifra decimale, mentre, come è noto, le esperienze li possono dare esatti sino alla sesta; e ad ogni modo in tutti i lavori di chimica fisica sono esatti sino alla quarta. E anche le esperienze di Forster (3), malgrado che sieno state eseguite sopra soluzioni di concentrazione poco differente, pure mostrano che le rifrazioni specifiche di rado differiscono meno di 0,006. Ora che in molti casi, quando si comparano le rifrazioni molecolari, tali differenze si possano riguardare come insignificanti lo ammetto, ma che questo sia il caso generale non credo si possa dire, se non quando si sia dimostrato essere inesatte le esperienze di Damien e degli altri. Prendendo le medie si hanno spesso dei numeri che si avvicinano al vero, ma non so davvero se sia

(1) Berl. Ber. XIV, 2549.

(2) Ann. de l'Ecole nor. sup. 2^o serie, T: X.

(3) Archives de Genève (3), IV, 621.

lecito di prendere le medie di risultati differentissimi e non so poi quale confidenza si possa avere per i valori tratti o da una sola soluzione o da poche di concentrazione non molto diversa. Naturalmente le differenze sono piccole in modo assoluto, ma non può essere a meno ove si pensi che i valori di $\frac{A-1}{d}$ oscillano per tutte le sostanze organiche tra 0,2900 e 0,5700. Nello studio dei poteri rifrangenti molecolari si tratta spesso di stabilire se un atomo di ossigeno è alcoolico o aldeidico, se esiste o no in un dato composto un doppio legame. Ora la differenza tra la rifrazione atomica dell'ossigeno aldeidico e di quello alcoolico è 0,6 e l'aumento per un doppio legame è 2. E poichè mi sembra accertato che si possa commettere un errore anche di 0,02 nel potere rifrangente specifico, è chiaro che si potrà poi commettere un errore di 1 a 4 per i poteri rifrangenti molecolari, quando i pesi molecolari varino da 50 a 200. Quindi, potendosi commettere tali errori, cesserebbe qualunque applicazione diretta a stabilire la costituzione, giacchè le differenze che dovrebbero fare decidere in favore di una piuttosto che di un'altra formula sono più piccole di quelle che possono dare gli errori di osservazione. E mi sembra evidente che qualunque conclusione a proposito dei doppi legami avesse voluto trarre il sig. Kanonnikoff sarebbe poco sicura e poco rigorosamente dedotta. Ma veniamo alle sue esperienze. Dalla memoria presentata dal dott. Bernheimer e da me togliamo i dati che si riferiscono alle rifrazioni molecolari delle sostanze studiate anche da Kanonnikoff. e li riuniamo, insieme con i risultati di lui, nella tavola seguente.

	Kanonnikoff		Bernheimer e Nasini		Differenze	
	α	A	α	A	α	A
Alcool cinnamico	72,5	69,43	73,83	69,65	1,33	0,22
Naftalina	78,02	74,44	76,44	71,78	1,58	2,66
Bromonaftalina	90,06	84,64	90,54	84,93	0,48	0,29
α Naftolo	81,90	76,76	80,45	75,25	1,45	1,51

È facile il vedere che le differenze tra le rifrazioni molecolari di Kanonnikoff e quelle di Bernheimer e Nasini non sono tanto piccole: arrivano anche a 2 e si accostano molto, ad ogni modo, al valore di un doppio legame, tenuto anche conto della temperatura diversa alla quale furono eseguite le esperienze. Ora se tali differenze si ammette che possano esser date da errori di osservazione, è inutile far più questione di doppi legami fra carbonio e

carbonio e tra questo e l'ossigeno. E poichè le esperienze nostre sono state fatte direttamente sul composto, sembrerebbe che si dovesse attribuir loro la maggiore confidenza. In ogni modo il sig. Kanonnikoff trova che gli eccessi dei valori dati dalla esperienza su quelli calcolati sono: per l'alcool cinnamico 11,55 e 9,60; per la naftalina 17,62 e 15,54, per la bromonaftalina 15,66 e 12,26, per l' α naftolo 18,70 e 15,13, mentre, secondo Brühl, dovrebbero essere 9,6 e 8 per l'alcool cinnamico e 12 e 10 per i derivati della naftalina. Quanto alle esperienze relative alla riga $H\alpha$ egli ammette senz'altro che non se ne debba tener conto: la dispersione di queste sostanze è molto elevata e quindi gli indici di rifrazione ne subiscono troppo l'influenza. Nondimeno anche in questi casi egli suppone che la regolarità si manifesti sempre: soltanto è cambiato il valore numerico del doppio legame, da 2,4 lo fa salire sino a 3,6. Quanto poi ai valori relativi alla costante A. il sig. Kanonnikoff riconosce sì che gli aumenti sono *un poco* superiori a quelli richiesti dalla teoria, giacchè da 2 il loro valore numerico sale sino a 3,08: ma questa divergenza egli l'attribuisce alla forte dispersione dei derivati naftalici e dice, senza dimostrarlo, che basterebbe prendere una formula di dispersione più esatta, quella stessa di Cauchy con tre termini, perchè vi fosse accordo completo tra la teoria e l'esperienza; e soggiunge che, per ricerche di natura chimica, di ciò non vi è bisogno (1). In primo luogo debbo notare che anche per un prodotto di addizione della naftalina studiato dal sig. Kanonnikoff, la tetracloronaftalina, la cui dispersione non è maggiore di quella dei derivati del benzolo, l'aumento è 8,66 invece di 6. Quindi la spiegazione data dal sig. Kanonnikoff non è sufficiente. In secondo luogo poi, anche limitandoci al caso di ricerche di natura chimica, se si ammette che in qualche caso l'aumento dovuto al doppio legame possa essere di 2 in qualche altro di 3 quale applicazione potrà farsi del potere rifrangente alla determinazione della formula di struttura? Se si trova ad esempio un aumento di 6 esso potrà derivare o da tre doppi legami di 2 o da due doppi legami di 3: e questo è il caso più semplice. Quindi tali ricerche resterebbero affatto inutili per la chimica. Il dire che la regola di Brühl si mantiene pienamente, ma che soltanto ogni doppio legame assume un valore diverso, sarebbe appena un ragionamento giusto quando, per altre vie si fosse chiaramente dimostrato che sono proprio soltanto i doppi legami che

(1) Kanonnikoff. Loco citato, pag. 473.

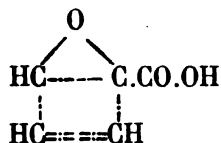
fanno crescere la rifrazione e che proprio ciascuno di essi la fa aumentare di una quantità costante. Ma questo appunto era quello che si doveva dimostrare. L'unico argomento col quale, senza distruggere l'ipotesi di Brühl, si potevano spiegare gli aumenti anormali della rifrazione molecolare, era quello della poca esattezza della costante A. Se però il sig. Kanonnikoff avesse, almeno per una sostanza, fatto il calcolo con la formula di Cauchy a tre costanti avrebbe visto che anche questo argomento è di nessun valore per la tesi che egli sostiene, giacchè accade proprio il contrario di quello che egli prevede. Infatti eseguendo il calcolo con tre costanti, i valori di A, e quindi anche dei poteri rifrangenti molecolari, aumentano e aumentano rapidamente, come lo dimostrano i due esempi seguenti relativi alla dimetilnaftalina e al metil α naftolo.

	A (due costanti)	A (tre costanti)	$P \frac{A-1}{d}$ (due cost.)	$P \frac{A-1}{d}$ (tre cost.)
Dimetilnaftalina	1,5637	1,57476	87,02	88,73
Metil α naftol	1,5721	1,58953	82,44	84,29

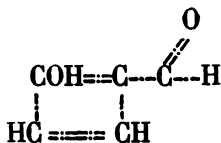
E poichè per la dimetilnaftalina la rifrazione molecolare calcolata è 73,80, ne segue che mentre per A, dedotto da due costanti, l'aumento è 13,22, sale poi a 14,93 per il valore di A più esatto: per il metil α naftolo, la cui rifrazione molecolare calcolata è 69,06 l'aumento cresce da 13,38 a 15,23. — Le divergenze tra i risultati sperimentali e quelli teorici crescono rapidamente, come si vede, quanto più è esatto il valore di A.

Altre osservazioni ci sarebbero da fare circa alle deduzioni del sig. Kanonnikoff: egli trova per es. che mentre per l'acido piromucico l'aumento è solo 2,28, per il furfurolo al contrario è 4,43. In questo caso, non potendosi invocare la straordinaria dispersione, il sig. Kanonnikoff attribuisce ai due composti le formule seguenti:

Acido piromucico



furfurolo



le quali formule mostrerebbero, che questi due composti hanno una costituzione molto diversa, mentre in realtà le reazioni indi-

cano che il furfurolo si comporta in tutto e per tutto come l'aldeide dell'acido piromucico.

Da tutto quello che ho esposto, si può rilevare che le esperienze del sig. Kanonnikoff non fanno altro che confermare i risultati di quelle eseguite da Bernheimer e da me, cioè che l'ipotesi, che ogni doppio legame, e soltanto ogni doppio legame, faccia aumentare di una quantità costante la rifrazione molecolare, non è confermata dai fatti.

Roma, Istituto Chimico, maggio 1884.

Sull'azione dell'idrossilamina sul pirrolo;

di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT

Per studiare l'azione dell'idrossilamina sul pirrolo abbiamo fatto bollire, in soluzione alcoolica, per alcune ore, un miscuglio di parti eguali di cloridrato di idrossilamina, carbonato sodico e pirrolo. Dopo qualche tempo si forma nel tubo del refrigerante una sublimazione di carbonato ammonico. Il liquido nel pallone acquista in ultimo una leggera colorazione rossastra. Saporando il contenuto del pallone a b. m., resta indietro un residuo formato da croste gialle cristalline, che non si sciolgono completamente nell'acqua fredda. La sostanza insolubile così ottenuta venne posta sopra un filtro, lavata ripetutamente con acqua e fatta cristallizzare alcune volte dall'alcool bollente, aggiungendo carbone animale. Concentrando la soluzione, si separa per raffreddamento una sostanza bianca e cristallina che fonde a 173° in un liquido giallo-bruno.

Questa materia, seccata nel vuoto sull'acido solforico, diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,3512 di materia dettero gr. 0,5297 di CO_2 e gr. 0,2201 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$
C	41,14	41,38
H	6,95	6,89

Noi non possiamo per ora nè affermare con certezza che questa sia la vera composizione di questo corpo, nè indicare quale sia la sua costituzione. La formola alla quale conduce la succennata analisi, potrebbe venir interpretata nel seguente modo:



e la sua formazione sarebbe espressa dall'equazione:



Noi ci riserbiamo perciò di ritornare fra breve su questo argomento e di dare la descrizione completa e la spiegazione esatta di questa singolare reazione, che ci proponiamo di estendere anche su altri imidocomposti.

Roma, Istituto chimico. Marzo 1884.

**Azione dell'acido persolfocianico
sopra alcune monoammine aromatiche:**

di ALFONSO TURSI.

Riscaldando l'anilina con acido persolfocianico il Glutz ottenne un corpo la cui composizione corrisponde ad un solfobiureto monofenilico $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}_2$. La sua costituzione però non ancora è dimostrata (1).

Allo stesso modo ho ottenuto un solfobiureto monotolilico riscaldando l'acido persolfocianico con paratoluidina. A tale uopo si prendono due parti di paratoluidina ed una di acido persolfocianico e si riscaldano lentamente a fuoco diretto, fino a che nella toluidina fusa siasi disciolto tutto l'acido. Il liquido giallo-bruno ottenuto, lasciato raffreddare si rapprende in una massa solida, che cristallizza nell'alcool in aghi microscopici. Questo corpo è solubile nella soda e vien di nuovo riprecipitato dall'acido cloridrico; tale carattere fornisce un mezzo per averlo puro ed allora fonde a 158° . Le analisi diedero i seguenti risultati:

Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_7\text{NHCSNHCSNH}_2$	Trovato
C 48,00 %	48,34 %
H 4,88 »	5,30 »
S 28,44 »	28,66 »

(1) Vedi Glutz. Ann. Chem. Pharm. 154, 44.

Il solfobiureto monofenilico, secondo dice il Glutz, si scioglie in una soluzione calda di cloruro ferrico, se ne separano col raffreddamento cristalli aghiformi, che rappresentano un idroclorato del corpo medesimo. Ugualmente il solfobiureto monotolilico si scioglie in una soluzione di cloruro di ferro a caldo, e col raffreddamento si deposita una polvere cristallina, che sciolta in alcool cristallizza col tempo in grossi prismi.

L'essere questi solfobiureti solubili negli alcali e riprecipitabili dagli acidi mi indusse a studiare l'azione dei ioduri alcoolici sopra di essi.

Se si scioglie a caldo una molecola di solfobiureto monofenilico in un miscuglio di alcool ed ammoniaca e si aggiunge più che una molecola di ioduro d'etile, la soluzione perde il primitivo colore gialliccio, e se al liquido ancora caldo si aggiunge dell'acqua fredda, si separa al fondo del recipiente un olio, che col tempo si riprende in una massa cristallina. che sciolta in alcool dopo ripetute cristallizzazioni dà dei cristalli rombici, che fondono a 109° . Le analisi dimostrarono, che esso corpo è un derivato etilico $C_6H_5N_3S_2.C_2H_5$, del solfobiureto monofenilico:

Calcolato per $C_{10}H_{13}N_3S_2$		Trovato
C	50,21 %	50,17 %
H	5,44 "	5,93 "
S	26,78 "	26,42 "

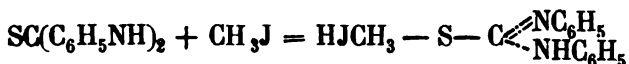
In simil modo ho ottenuto il derivato etilico del solfobiureto monotolilico p. Esso cristallizza dall'alcool in grossi aghi, che fondono a 134° . Alla sua formola $C_9H_{10}N_3S_2.C_2H_5$ corrispondono i seguenti valori.

Calcolato		Trovato
C	52,17 %	52,63 %
H	5,93 "	6,45 "
S	25,29 "	24,79 "
N	16,60 "	16,52 "

Se invece del ioduro d'etile si adopera il ioduro di metile si ottengono delle sostanze anche ben cristallizzabile.

Riguardo alla costituzione dei due corpi etilici è da notare, che il gruppo etilico deve essere legato ad uno dei due atomi di zolfo, poichè tanto nella preparazione di questi corpi, come nel distillarli cautamente si manifesta un odore fortissimo di mercaptano. Il che indica, che il ioduro d'etile agisce sopra questi biureti allo

stesso modo, che sulle solfouree, secondo le esperienze del Will (4). Questi per es. ottenne dalla difenilsolfurea il iodidrato dell'etere metilico dell'acido fenilimidofeniltiocarbammico secondo l'equazione.



Naturalmente resta indeterminato a quale dei due atomi dei solfobiureti da me studiati si attacchi l'etile, ed ugualmente quindi indeterminato quale dei tre atomi d'idrogeno vada via sotto forma di acido iodidrico, ad eccezione di quello unito al gruppo fenilico o tolilico.

Il cloruro d'acetile agisce anche sopra il fenil ed il tolilsolfobiureto: se si riscalda a bagno maria con refrigerante a ricadere, un miscuglio del solfobiureto e del detto cloruro, finchè la massa abbia preso un colore giallo. Essa, dopo evaporato con precauzione il cloruro d'acetile in eccesso, si scioglie in alcool bollente e cristallizza col raffreddamento. Il corpo $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ottenuto dal biureto paratolilico cristallizza in aghi giallicci, che fondono a 166° decomponendosi. Le analisi diedero i seguenti risultati.

Calcolato	Trovato
C 49,43 %	49,17 %
H 4,88 "	5,23 "
S 23,97 "	23,50 "

Azione della dimetilanilina sull'acido persolfocianico.

Assai diversa da quella dell'anilina e p. toluidina è l'azione della dimetilanilina sull'acido persolfocianico. Se si riscalda un miscuglio di circa 20 gr. di acido persolfocianico e 30 gr. di dimetilanilina, in principio si scioglie l'acido, poi si manifesta un notevole svolgimento di gas e quindi la massa incomincia a prendere una colorazione verde oscura. A questo punto si lascia raffreddare la massa, che assume la forma pastosa e che, sciolta a caldo in poco alcool, cristallizza. Se la massa cristallina filtrata e lavata con alcool si agita con etere si scioglie solo in parte, ed evaporando l'etere si deposita un corpo, su cui ritornerò a parlare più tardi, e che dopo ripetute cristallizzazioni fonde a 125° . La parte insolubile in etere, dopo due o tre cristallizzazioni in alcool, si presenta sotto forma di squame madreperlacee, che fon-

(1) Vedi Berichte der deut. chem. Gesellschaft XIV, 1489; XV, 338.

dono a 168°. Se si scioglie questo corpo in acido cloridrico e si aggiunge poi un alcali precipita una sostanza, che cristallizza nell'alcool e fonde a 125°. Questo comportamento fece supporre, che il corpo fondente a 168° fosse un sale della base, che fonde a 125°. Ulteriori esperienze lo hanno confermato ed hanno mostrato, che il corpo fondente a 168° è il solfocianato di una base che fonde a 185°. Di vero, sciolto il sale in acido cloridrico e riprecipitata con alcali la base, nel liquido filtrato fu riconosciuta la presenza abbondante di solfocianato. Mi riuscì anche di riottenere il sale per sintesi. A tale scopo preparai una soluzione alcoolica di acido solfocianico, in questa sciolsi una piccola quantità della base fondente a 125° ed evaporai convenientemente, dopo alcune ore ottenni per cristallizzazione delle squame madreperlacee, che fusero a 168° e che avevano tutti i caratteri del sale sopra descritto.

La base fondente a 125° presentava una colorazione gialliccia che non perdè, anche dopo ripetute cristallizzazioni. Riuscì però ad averla bianca perfettamente nel seguente modo. Riscaldai a bagno maria la base con acido cloridrico concentrato e stagno, sul principio si sviluppò dell'acido solfidrico, quando questo cessò, il liquido ancora caldo filtrato fu trattato con soda in eccesso, da risciogliere il precipitato di idrato di stagno. Restò così una massa indisciolta, che filtrata, lavata e sciolta in alcool caldo cristallizzò per raffreddamento incolore, fondendo a 125°.

Questa nuova base è solubilissima in acido cloridrico, e nella soluzione il cloruro di platino produce un precipitato giallo, che sfortunatamente non ho potuto analizzare, perchè pochissimo stabile. Essa riscaldata in tubi chiusi a 200°, circa, con acido cloridrico, ovvero fusa con potassa caustica rimase inalterata. Ad una temperatura molto elevata distilla quasi per intero indecomposta. L'analogia di questi caratteri con quelli della tioanilina preparata da Merz e Weith (1) fecero supporre che la nuova base fosse un corpo analogo alla tioanilina e propriamente una tetrametiltioanilina. Le analisi confermarono questa supposizione sotto ogni riguardo. Al solfocianato che fonde a 168° $(C_6H_4N(CH_3)_2)_2S.CSNH$ corrispondono i seguenti valori.

	Calcolato	Trovato
C	61,63 %	61,70 %
H	6,34 »	6,43 »
S	19,33 »	19,00 »

(1) Vedi Berichte der deut. chem. Gesellschaft IV, 384.

ed alla base libera $S \begin{smallmatrix} \nearrow C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \searrow C_6H_4N(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ i seguenti

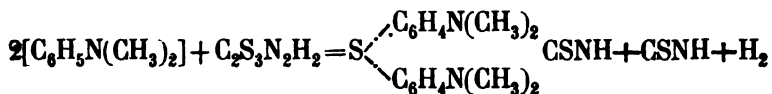
	Calcolato	Trovato
C	70,59 %	70,10 %
H	7,85 ,	7,67 ,
S	11,76 ,	11,72 ,
N	10,29 ,	10,81 ,

Volentieri avrei confermato anche maggiormente la composizione di questa base con le analisi di alcuni sali, disgraziatamente però sono essi molto instabili. Il solfato ed il cloridrato sono solubilissimi, e non ho potuto averli cristallizzati, l'ossalato è cristallino, ma si decompone appena cercasi di purificarlo con cristallizzazioni ripetute nell'alcool o nell'acqua. L'unico sale che ho ottenuto allo stato puro, oltre il solfocianato già descritto, è il picrato. Esso cristallizza in bellissimi aghi color giallo d'oro, se si aggiunge una soluzione alcoolica satura a freddo di acido picrico ad una soluzione alcoolica calda della tiobase. Le analisi di questo sale, la cui formola è $2[C_6H_4N(CH_3)_2]SC_6H_2(NO_2)_3OH$ diedero i seguenti risultati:

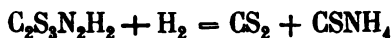
	Calcolato	Trovato
C	52,69 %	52,84 %
H	4,59 ,	4,28 ,
N	13,97 ,	13,97 ,
S	6,38 ,	5,89 ,

Non mi è riuscito di ottenere questa tiobase dall'azione diretta dello zolfo sulla dimetilanilina, dal cloruro di zolfo e dimetilanilina nemmeno è possibile ottenerla, come ha già visto l'Hanimann (1).

La reazione fra dimetilanilina ed acido persolfocianico, sembra essere abbastanza complicata. La formazione della tiodimetilanilina avviene molto probabilmente secondo l'equazione.



i due atomi d'idrogeno resi liberi agirebbero sopra una seconda molecola di acido (2) dando:



(1) Vedi Berichte der deut. chem. Gesellschaft X, 403.

(2) Vedi Beilstein, Handbuch. org. Chem. (1881), 705.

Infatti nella reazione si sviluppa solfuro di carbonio, idrogeno solforato ed ammoniaca, questi due ultimi corpi sarebbero prodotti di decomposizione del solfocianato ammonico, sotto l'influsso del calore.

Ho cercato di ottenere la tiodimetilparatoluidina partendo dalla dimetilparatoluidina, ma fino ad ora non ho avuto favorevole risultato.

Avendo eseguito queste ricerche nel laboratorio chimico dell'Università di Berlino, non posso fare a meno di esternare i miei più sinceri ringraziamenti all'illustre direttore professore A. W. Hofmann, che al vasto sapere sa unire una invidiabile bontà e gentilezza di animo.

Berlino, maggio 1884.

**Studj sui composti della serie del pirrolo.
Parte VII. I derivati dell'acido α carbopirrolico;**

di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER

Nella presente memoria descriviamo alcuni derivati dell'acido α carbopirrolico, il quale abbenchè sia già da lungo tempo conosciuto, pure non è stato finora sufficientemente studiato. In una nota che abbiamo pubblicato poco tempo fa, abbiamo accennato ad alcune esperienze da noi eseguite, che ora siamo in grado di descrivere dettagliatamente.

I. Preparazione dell'acido α carbopirrolico dal pirrolo

Per ottenere l'acido α carbopirrolico dal pirrolo, abbiamo tentato di introdurvi il carbossile riscaldandolo in tubi chiusi con una soluzione di carbonato ammonico, applicando così al pirrolo l'istessa reazione che servì a Sennofer e Brunner per introdurre il carbossile nei fenoli.

Si riscaldano in tubi chiusi a 130-140°, 2 gr. di pirrolo con 8 gr. di carbonato ammonico e 10 gr. di acqua, per 6 fino 10 ore. Il pirrolo non sparisce del tutto col riscaldamento: il contenuto dei tubi è formato perciò da uno strato oleoso di pirrolo inalte-

rato e da un liquido acquoso nel quale è sciolto oltre all'eccesso di carbonato ammonico, il sale dell'acido carbopirrolico. Si notano ancora sospesi nel liquido alcuni cristalli di carbonato ammonico e piccola quantità di una materia nera e carbonizzata. La soluzione acquosa ha un colore giallo-bruno chiaro. Si versa il contenuto di tutti i tubi in una storta, che si riscalda a b. m. per allontanare la maggior parte del carbonato ammonico e del pirrolo; il liquido che resta indietro viene concentrato convenientemente, filtrato e dopo completo raffreddamento acidificato con acido solforico diluito.

Si agita rapidamente parecchie volte con etere per sottrarre al più presto l'acido carbopirrolico all'azione dell'acido solforico. Saporando l'estratto eterico si ottiene una massa cristallina rosso-bruna che si fa cristallizzare alcune volte dall'alcool diluito. Da 35-40 gr. di pirrolo si ottennero in questo modo 13 gr. di acido carbopirrolico puro, che è in tutto identico a quello preparato da Schwanert dal mucato ammonico.

Il nostro prodotto fonde a 192° , se viene riscaldato in piccoli tubetti chiusi (1); scomponendosi in acido carbonico ed in pirrolo. Per confermare l'identità del nostro acido con quello di Schwanert, abbiamo trasformato l'acido ottenuto dal pirrolo e quello preparato dal mucato ammonico, nell'etere metilico, ed abbiamo ottenuto in tutti e due i casi l'istessa sostanza che fonde a 73° e che descriveremo più sotto.

L'acido carbopirrolico preparato nel modo descritto diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,3690 di sostanza diedero gr. 0,7264 di CO_2 e gr. 0,1538 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$
C	53,69	54,05
H	4,69	4,50

Se nella preparazione ora descritta, si riscaldano i tubi sopra i 140° , si trovano nelle acque madri, ottenute nella cristallizzazione del prodotto dall'alcool diluito, piccole quantità di un acido

(1) Abbiamo osservato, che se si riscalda l'acido carbopirrolico in tubetti chiusi ma tanto lunghi da rimanere in parte fuori del bagno ad olio o ad acido solforico, oppure in tubi aperti, una parte dell'acido sublima e la piccola parte che resta indietro può venir riscaldata alle volte fino a 207° prima di fondere.

che viene precipitato in soluzione acquosa, dall'acetato di piombo, e che potrebbe perciò essere identico all'acido β carbopirrollico, che si ottiene per azione dell'anidride carbonica sul composto potassico del pirrolo fondente. Sembra che riscaldando i tubi sopra 150° si formino quantità maggiori dell'acido che viene precipitato dall'acetato piombico, però non ci è stato possibile di continuare queste esperienze, perchè a temperature più elevate di 150° la maggior parte dei tubi non resistevano alla pressione.

2. *Sopra alcuni sali ed eteri composti dell'acido α carbopirrollico.*

Dei sali dell'acido carbopirrollico, finora non se ne conoscevano che l'ammonico, il baritico ed il piombico; nel corso delle nostre esperienze abbiamo avuto occasione di prepararne altri due, che descriviamo qui sotto:

Il sale calcico si ottiene mescolando una soluzione acquosa bollente di acido carbopirrollico con latte di calce. Concentrando il liquido, liberato dall'eccesso di calce, a b. m. e nel vuoto sull'acido solforico, si ottengono piccole squamette bianche, che seccate sul cloruro di calcio, non perdono più di peso se vengono riscaldate a 100° .

Gr. 0,1872 di questo sale seccato a 100° diedero gr. 0,0402 di CaO.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_8N_2O_4)Ca$
Ca	15,33	15,38

Il sale separato dall'acqua si ridiscioglie difficilmente nella medesima. Distillando il sale calcico accuratamente seccato non si ottiene che del pirrolo, lo stesso risultato si ha distillando un miscuglio del sale calcico e di formiato di calcio.

Il sale argentico precipita in forma d'una polvere bianca, mescolando la soluzione acquosa del sale baritico con nitrato d'argento. Se la soluzione è molto diluita si separa dopo qualche tempo in forma di piccoli aghi.

Gr. 0,2262 di questo sale seccati nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,1120 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_4NO_2Ag$
Ag	49,51	49,54

Il sale argentario è poco solubile nell'acqua, può venir bollito con acqua o riscaldato fino a 100° senza alterarsi.

L'etere metilico dell'acido α carbopirrollico si ottiene riscaldando per circa un'ora il sale argentario con un eccesso di joduro di metile a 100° in tubi chiusi. Si scaccia l'eccesso del joduro di metile, e si esaurisce il residuo, una polvere giallastra, con etere. Il residuo dell'estratto eterico viene fatto cristallizzare alcune volte dall'etere petrollico bollente. Per svaporamento spontaneo del solvente si ottengono lunghi aghi o grossi prismi appiattiti del nuovo composto, che sono spesso colorati leggermente in rosa ed hanno un odore aromatico. All'analisi diedero i seguenti numeri:

Gr. 0,3468 di materia seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,7306 di CO_2 e gr. 0,1822 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$
C	57,45	57,60
H	5,84	5,60

L'etere metilico dell'acido α carbopirrollico fonde a 73°, è facilmente solubile nell'etere e nell'alcool, poco solubile nell'etere petrollico e nell'acqua.

L'etere etilico dell'acido α carbopirrollico si ottiene come l'etere metilico, dal sale argentario e il joduro d'etile. L'estratto eterico del prodotto liberato dall'eccesso di ioduro etilico, dà collo svaporamento un liquido oleoso, che venne sciolto nel benzolo e bollito con carbone animale. Scacciando il solvente resta indietro un liquido vischioso, che può star lungo tempo sull'acido solforico senza cristallizzare, ma che si solidifica subito toccandolo con un bastoncino di vetro. Per purificare quest'etere, conviene distillarlo. Passa quasi tutto a 230-232°.

Gr. 0,3268 di questa sostanza diedero gr. 0,7202 di CO_2 e gr. 0,1932 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_2$
C	60,10	60,43
H	6,56	6,48

L'etere etilico dell'acido α carbopirrollico fonde a 39° e bolle a 230-232°, è molto solubile nell'alcool, etere, etere petrollico e nel benzolo, poco solubile nell'acqua.

3. Azione del bromo sull'etere metilico dell'acido α carbopirrolico.

Ci sembrò degno d'interesse di vedere se l'etere dell'acido α carbopirrolico avesse un comportamento verso gli alogeni, simile a quello dell'acido piromucico, se cioè mostrasse tendenza a formare dei prodotti di addizione con quattro atomi di bromo. Le nostre esperienze dimostrano, che l'acido carbopirrolico scambia con facilità 3 atomi d'idrogeno con tre atomi di bromo, senza dare dei prodotti di addizione.

Sciogliendo l'etere metilico dell'acido carbopirrololo nell'acqua bollente e facendovi arrivare dei vapori di bromo, si ottiene subito un precipitato bianco, fioccoso, che va man mano aumentando coll'aggiungere del bromo, fino a trasformare il contenuto del vaso in una massa semisolida. Quando il bromo non viene più assorbito si filtra, si lava il nuovo prodotto con acqua e lo si fa cristallizzare dall'alcool bollente.

I. gr. 0,2604 di materia seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,4049 di AgBr.

II. gr. 0,5050 di materia come sopra, diedero gr. 0,3760 di CO_2 e gr. 0,0596 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $\text{C}_4\text{Br}_3\text{NH.COOCH}_3$
	I	II	
Br	66,17	—	66,80
C	—	20,31	19,89
H	—	1,31	1,10

Il nuovo composto è dunque:

« l'etere metilico dell'acido α tribromocarbopirrolico »

Esso fonde a 209-210°, è facilmente solubile nell'etere e nell'alcool bollente, per raffreddamento si separa da questo solvente in forma di lunghi aghi sottili; è poco solubile nell'etere petrollico e nel benzolo, e quasi insolubile nell'acqua, anche bollente.

L'acido tribromo α carbopirrolico si ottiene saponificando l'etere con potassa. Acidificando la soluzione alcalina con acido solforico diluito si separano degli aghi lunghi e senza colore, che si possono estrarre dall'acqua madre, agitando con etere.

Il residuo dell'estratto etereo viene fatto cristallizzare dall'acqua bollente aggiungendo carbone animale.

Per raffreddamento si ottengono lunghi aghi aggruppati che diedero all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,1790 di materia dettero gr. 0,2879 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5Br_3H_2NO_2$
Br	68,42	68,97

L'acido α tribromocarbopirrolico è facilmente solubile nell'etere, alcool ed acetone ed è insolubile nell'etere petrolico, si scioglie difficilmente nell'acqua bollente, separandosi per raffreddamento in forma di lunghi aghi aggruppati. La soluzione acquosa bollente ha un odore che ricorda quello dell'acido tricloro α carbopirrolico e del tetracloropirrolo. Riscaldato verso i 140° - 150° si scompone totalmente prima di fondere.

4 Azione del cloruro d'acetile sul sale argentario dell'acido α carbopirrolico.

Il cloruro d'acetile reagisce a freddo sul sale argentario dell'acido carbopirrolico sospeso in molto etere petrolico (per gr. 10 di sale circa gr. 500 d'etere petrolico). Per rendere completa la reazione si riscalda fino all'ebollizione a b. m., e si filtra il liquido ancor caldo. Il residuo viene bollito parecchie volte con nuovo etere petrolico. Saporando le soluzioni così ottenute, restano indietro delle squamette grigiastre, che si purificano sciogliendole di nuovo in etere petrolico bollente, filtrando la soluzione da un piccolo residuo insolubile, e lasciandola svaporare spontaneamente. La nuova sostanza si presenta in forma di squamette senza colore che fondono a 75° .

Gr. 0,2048 di questa materia seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,4416 di CO_2 e gr. 0,0878 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_7NO_3$
C	54,81	54,90
H	4,76	4,57

Trattando il residuo insolubile nell'etere petrolico, che è formato principalmente dal cloruro argentario, con etere etilico, si estrae una sostanza che bollita nuovamente con etere petrolico cede a quest'ultimo ancora delle piccole quantità del corpo fon-

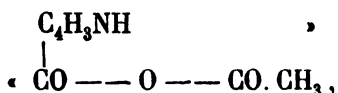
dente a 75°. Il resto, convenientemente purificato, fu riconosciuto essere dell'acido carbopirrolico rigenerato dal sale argentario.

La nuova sostanza che fonde a 75° e che ha la formola:

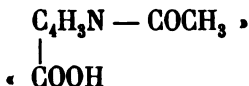


viene facilmente decomposta dall'acqua. Bollendola con acqua si scioglie facilmente e si scinde in acido acetico ed in acido carbopirrolico, che venne estratto con etere dalla soluzione raffreddata e riconosciuto al suo punto di fusione ed alle altre sue proprietà. La stessa decomposizione avviene anche a freddo, abbenchè più lentamente.

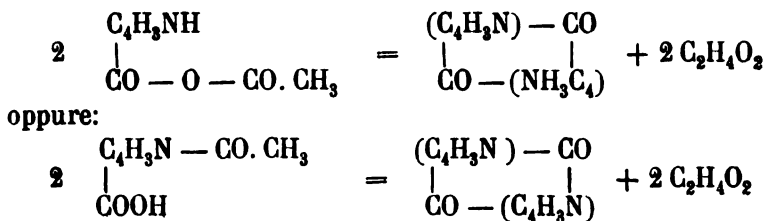
Se la sostanza che descriviamo viene riscaldata al di sopra del suo punto di fusione, si scinde in acido acetico e pirocolla. Questa esperienza si eseguisce più vantaggiosamente riscaldando la sostanza in una corrente d'anidride carbonica. Il corpo fonde, sviluppa poi dell'acido acetico e continuando a riscaldare, la massa fusa sublima, formando piccole squamette che hanno tutte le proprietà della pirocolla. Nella navicella, che conteneva la sostanza, resta un piccolo residuo di carbone. Dalle reazioni ora descritte si possono dedurre due formole diverse per esprimere la costituzione della sostanza in questione. La nuova sostanza potrebbe essere un'anidride mista dell'acido α carbopirrolico ed acetico:



e ciò spiegherebbe facilmente il suo comportamento coll'acqua; oppure un composto acetilico dell'acido carbopirrolico formatosi per una trasposizione molecolare:



Tutte e due le formole servono egualmente a spiegare la formazione della pirocolla:



Noi crediamo che la prima formola sia la più probabile, tanto più che, l'esperienza che descriviamo più sotto, ed altre che sono state descritte altrove (1), tendono a dimostrare che l'idrogeno imidico non si lascia sostituire dall'acetile quando nel nucleo tetrolico del pirrolo c'è di già un radicale acetilico o il carbossile.

Resta ancora a provare se il prodotto ora descritto sia identico a quello che probabilmente si forma per l'azione diretta dell'anidride acetica sull'acido carbopirrolico e che col riscaldamento si scinde in acido acetico e pirocolla (2).

5. *Azione dell'anidride acetica sull'etere metilico dell'acido α carbopirrolico.*

Non avendo potuto studiare finora il comportamento dell'acido carbopirrolico verso l'anidride acetica, in modo da separare quel composto intermedio che si scinde in acido acetico e pirocolla, abbiamo cercato di ottenere un derivato acetilico dell'etere carbopirrolico, sperando di ottenere un composto più stabile.

Per fare agire l'anidride acetica sull'etere metilico dell'acido α carbopirrolico è necessario di riscaldare l'etere con un eccesso di anidride in tubi chiusi a 250-260°. Noi abbiamo riscaldato durante 6 ore il miscuglio delle due sostanze, prendendo 4 o 6 gr. di etere per volta. Aprendo i tubi non si nota sensibile sviluppo di gaz; il contenuto dei medesimi che è nero ed in parte carbonizzato, viene posto nell'acqua, neutralizzato con carbonato sodico e riscaldato fino all'ebollizione. Si filtra e si lava il residuo carbonoso replicatamente con acqua bollente. Si estrae il filtrato con etere e si fa cristallizzare il prodotto ottenuto dall'acqua bollente.

Per raffreddamento si separano lunghi aghi splendenti che vennero analizzati. Il rendimento è di 30-40 % della materia impiegata.

Gr. 0,3174 di materia dettero gr. 0,6656 di CO_2 e gr. 0,1578 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$
C	57,19	57,48
H	5,52	5,38

(1) Vedi: Ciamician e Dennstedt, *Sull'azione dell'anidride acetica e benzoica sul pirrolo*.

(2) Vedi: Ciamician e Silber, *Sintesi della pirocolla*.

La sostanza ottenuta, che ha dunque la composizione d'un composto acetilico dell'etere metilico dell'acido carbopirrolico, fonde a 113° , è facilmente solubile nell'alcool e nell'etere ed è pure solubile nell'acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento in aghi lunghi aggruppati. Il suo comportamento non è però quello di un vero derivato acetilico d'un etere dell'acido carbopirrolo, perchè contiene ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dall'argento. Se si tratta una soluzione del composto in questione nell'acqua calda, con una soluzione di nitrato argentario, si ottiene, aggiungendo alcune gocce d'ammoniaca, un precipitato bianco, che lavato e seccato nel vuoto sull'acido solforico ha la seguente composizione.

I. Gr. 0,2224 di sostanza dettero gr. 0,0882 di Ag.

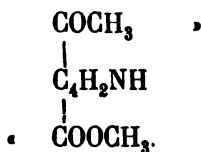
II. Gr. 0,3584 di sostanza dettero gr. 0,4594 di CO_2 e gr. 0,1012 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola
	I	II
		$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$
C	—	34,96
H	—	3,13
Ag	39,66	—
		35,04
		2,92
		39,42

L'esistenza di un composto argentario d'un derivato acetilico di un etere dell'acido carbopirrolico, dimostra a nostro avviso, che l'idrogeno imidico dell'acido carbopirrolico è ancor libero, e che l'acetile è entrato nel nucleo; noi chiameremo perciò questo corpo: « *l'etere metilico dell'acido pseudo-acetil α carbopirrolico* », come fu chiamato pseudo-acetilpirrolo (1) quel composto acetilico del pirrolo che ha ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dall'argento.

Noi crediamo che il nuovo corpo abbia la costituzione espressa dalla seguente formola:



(1) Vedi: Ciamician e Dennstedt, *Studi sui composti della serie del pirrolo*, sesta parte. L'acetilpirrolo ed il pseudoacetilpirrolo.

Saponificando l'etere metilico or descritto si ottiene « *l'acido pseudo-acetil α carbopirrolico* ».

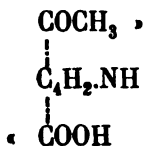
Si fa bollire l'etere per qualche tempo con un eccesso di potassa in un apparecchio a ricadere, si acidifica la soluzione con acido solforico diluito e si estrae il nuovo acido con etere. La materia così ottenuta viene purificata facendola cristallizzare dal toluene bollente. Si ottengono per raffreddamento piccole fogliette di splendore vitreo che hanno la seguente composizione:

Gr. 0,1938 di materia dettero gr. 0,3890 di CO_2 e gr. 0,0846 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$
C	54,75	54,90
H	4,85	4,58

L'acido pseudocetil α carbopirrolico che avrà la costituzione espressa dalla formola:



fonde a 186° , è solubile nell'acqua, nell'etere, alcool ed acetone, è poco solubile nel benzolo e toluene bollenti ed è insolubile nell'etere petrolico. Riscaldato lentamente in un tubicino fonde e poi sublima, riscaldandolo violentemente si scompone. Trattando la sua soluzione acquosa con cloruro ferrico si ottiene un precipitato giallo-bruno.

Il sale argentario $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{Ag}]$ forma una polvere bianca, che si ottiene trattando una soluzione dell'acido nell'ammoniaca con nitrato argentario, in forma d'un precipitato poco solubile nell'acqua.

Gr. 0,2676 di questo sale seccato nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,1122 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{Ag}$
Ag	41,98	41,51

Il sale piombico precipita in forma di piccoli aghi splendenti, trattando la soluzione acquosa dell'acido con acetato piombico.

Il sale calcico $[(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 7\text{OH}_2]$ ottenuto saturando una

soluzione acquosa dell'acido con latte di calce, cristallizza dall'acqua in grossi prismi senza colore, che si mantengono inalterati stando esposti all'aria; ma che perdono completamente l'acqua di cristallizzazione se vengono posti a seccare sull'acido solforico.

I. gr. 0,3184 di materia seccata fra carta di filtro e all' aria perdettero sull'acido solforico gr. 0,0852 di OH_2 .

II. gr. 0,4130 di materia seccata come sopra perdettero gr. 0,1094 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca} + 7\text{OH}_2$
	I	II	
OH_2	26,76	26,49	26,81

Gr. 0,1212 di questo sale seccato sull' acido solforico dettero gr. 0,0204 di CaO .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ca}$
Ca	11,20	11,63

Lasciando svaporare spontaneamente la soluzione acquosa di questo sale si ottengono facilmente dei cristalli bene sviluppati che furono studiati cristallograficamente dall'ing. sig. G. La Valle. Egli ebbe la gentilezza di comunicarci quanto segue:

• Sistema cristallino Triclinico

•	$a : b : c = 1,55785 : \text{indet.} : 1$	
•	$\alpha = 78^\circ 56'$	$\xi = 107^\circ 59' 42''$
•	$\beta = 59^\circ 35'$	$\eta = 123^\circ 18' 32''$
•	$\gamma = 98^\circ 10'$	$\zeta = 73^\circ 36'$

• Forme osservate: (100), (001), (010), ($\bar{1}$ 01) ($\bar{5}$ 04).

• Combinazioni: (100)(001)(010)($\bar{1}$ 01)($\bar{5}$ 04), (100)(001)(010)($\bar{1}$ 01).

Angoli	Misurati	calcolati
• 001 : 010	$78^\circ 56'$	•
• 001 : 100	$59^\circ 35'$	•
• 100 : 010	$98^\circ 10'$	•
• 001 : $\bar{1}$ 01	$81^\circ 25'$	•
• $\bar{1}$ 01 : 010	$72^\circ 22'$	$72^\circ 21' 54''$
• $\bar{1}$ 00 : $\bar{5}$ 04	$72^\circ 10'$	$71^\circ 27' 16''$

• Sfaldatura indistinta sebbene osservasi in alcuni cristalli
• una superficie di frattura nella zona [100 : 001].

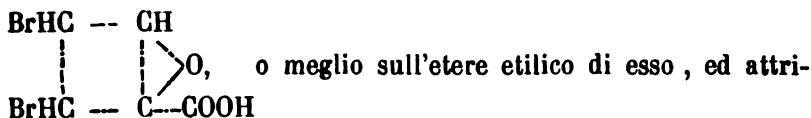
• L'abito dei cristalli presenta sempre la combinazione dei tre
• pinacoidi, alcuni sviluppati secondo l'asse delle y , altri secondo
• le z ; la faccia ($\bar{1}01$) è per lo più sviluppata, mentre l'altra ($\bar{5}04$)
• che si trova più raramente è quasi una sottile linea ».

Roma, Istituto Chimico. Marzo 1884.

**Sugli acidi monobromo e bibromopiromucico e sui prodotti
della distillazione secca dei loro sali ammoniaci:**

di F. CANZONERI e V. OLIVERI.

Alcuni anni or sono i sigg. R. Schiff e G. Tassinari descrisero due acidi monobromopiromucici isomeri (1), fusibili uno a $156-157^\circ$ l'altro a 180° , che ottennero per l'azione della potassa alcoolica sul bibromuro dell'acido piromucico



buiscono la loro formazione alla doppia maniera secondo la quale è possibile la eliminazione di una molecola di HBr da quel composto:



nel modo istesso che dal bibromuro dell'acido cinnamico si formano i due acidi α e β -fenilbromoacrilici.

Noi per istudiare l'azione del calore sul bromopiromucato ammonico abbiamo ripetuto il sudetto lavoro, ma avendo ottenuto risultati molto diversi da quelli descritti da Schiff e Tassinari crediamo utile il pubblicarli.

(1) *Gazz. Chim. ital.* vol. VIII, p. 298.

L'acido piromucico da noi adoperato in queste esperienze, fu preparato per distillazione secca dell'acido mucico e purificato fino a che si ottenne un prodotto fusibile esattamente a 132° . Di questo si preparò l'etere etilico, che bolliva a $205-208^{\circ}$ e fondeva a $34-35^{\circ}$.

Gr. 100 di piromucato etilico furono disciolti in acido acetico glaciale e nella soluzione fu versata poco alla volta la quantità equimolecolare di bromo: dopo 12 ore di riposo, diluendo la massa con un eccesso di acqua, si depose un olio bruno che separato per imbuto a chiavetta e disseccato, venne in seguito versato cautamente e a piccole porzioni in un eccesso di soluzione concentrata di potassa alcoolica. Ciò è necessario per moderare la violenza della reazione che in tal caso ha luogo. Il liquido così ottenuto fu scaldato per un'ora all'ebollizione, con apparecchio a riflusso, quindi fu posto in una capsola e svaporato a b. m. curando di aggiungere di quando in quando dell'acqua, e ciò fino a completa eliminazione dell'alcool.

La soluzione acquosa così ottenuta fu lasciata raffreddare completamente, quindi trattata con un eccesso di acido solforico diluito. Dopo un certo tempo si depositò una sostanza *A*, mentre le acque madri, agitate con etere, fornirono per lo svaporamento del solvente un'altra porzione meno abbondante *B*.

Diremo fin da ora che la sostanza *B*, frazionata convenientemente e le frazioni analizzate, fu trovata un miscuglio, costituito precipuamente di acido piromucico inalterato con tracce di prodotti bromurati.

La porzione *A* cristallizzata frazionatamente dall'acqua bollente ci fornì: una porzione A_1 , fusibile a $151-155^{\circ}$, ed una porzione A_2 , fus. $153-164^{\circ}$.

Queste due porzioni furono separatamente cristallizzate, porzionatamente, dalla stessa quantità di benzina bollente. La A_1 vi si disciolse completamente, e col raffreddamento lasciò depositare una porzione fusibile a $155-156^{\circ}$, la A_2 si sciolse in parte, e in questo caso si depose col raffreddamento una sostanza simile alla prima e fusibile pure a $155-156^{\circ}$. La parte di A_2 rimasta indisciolta fu trattata con maggior quantità di benzina bollente, dove si sciolse per intero, deponendosi col raffreddamento una nuova porzione fus. a $185-186^{\circ}$.

Le due porzioni fus.¹ a $155-156^{\circ}$, riunite di nuovo e cristallizzate frazionatamente dalla benzina, non diedero che porzioni fusibili a $155-156^{\circ}$ o a temperature vicine.

Le due porzioni, fusibili una a $155-156^{\circ}$, l'altra a $185-186^{\circ}$,

rappresentavano dunque i due acidi monobromopiromucici isomeri di Schiff e Tassinari. Ciò non ostante noi, sia per una certa scondanza notata tra le solubilità delle nostre porzioni con quelle indicate da S. e T. pei loro acidi, sia per una casuale coincidenza tra il punto di fusione di una delle nostre porzioni con quello dell'acido bibromopiromucico (184-186°) descritto da Tönnies (1), sia ancora per procedere nella nostra via con una certa sicurezza, abbiamo voluto analizzarè tanto la porzione fus. a 185-186°, quanto l'altra fus. a 155-156°.

Per quest' ultima abbiamo trovato la seguente composizione centesimale:

Carbonio	26,96
Idrogeno	1,30
Bromo	50,40
Ossigeno	diff.

Numeri che non corrispondono al composto monobromurato $C_5H_3BrO_3$, che richiede per cento:

Carbonio	31,41
Idrogeno	1,57
Bromo	41,88

nè tampoco all'acido bibromurato $C_5H_2Br_2O_3$, che vuole per cento:

Carbonio	22,22
Idrogeno	0,75
Bromo	59,26

ma bensì ad un acido tra essi intermedio.

D'altra parte la porzione fus. a 185-186°, come vedremo in seguito, ci fornì risultati corrispondenti alla composizione dell'acido monobromopiromucico.

Era dunque verisimile che l'acido fusibile a 185-186°, il vero acido monobromopiromucico, costituendo il prodotto principale della reazione si fosse facilmente isolato dal miscuglio, e che la porzione fus. a 155-156° fosse il miscuglio di quest'acido con un altro bibromurato.

Guidati da questo concetto abbiamo cercato tutti i mezzi per operare la separazione di questi due acidi, e non essendovi riusciti mercè cristallizzazioni frazionate, adoperando la maggior parte

(1) Berichte, XI, pag. 1088.

dei solventi, abbiamo ricorso ai sali baritici, i quali si prestarono benissimo al nostro scopo; giacchè si ottennero così due porzioni di sali baritici, una solubilissima nell'acqua, che corrisponde, come diremo, all'acido monobromurato, l'altro pochissimo solubile, che corrisponde al bibromurato.

Acido monobromopiromucico $C_5H_3BrO_3$. È una sostanza che dall'acqua cristallizza in laminette micacee e dalla benzina in prismetti clinorombici. Fonde a $185-186^\circ$, è solubile nell'alcool e nell'etere, ed è più solubile nell'acqua e meno nella benzina dell'acido bibromurato più sotto descritto.

All'analisi ci ha fornito i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2382 di sostanza diedero gr. 0,2740 di CO_2 e gr. 0,0400 di H_2O .

II. Gr. 0,3417 di sostanza diedero gr. 0,3234 di BrAg.

Cioè per 100:

Carbonio	31,37
Idrogeno	1,86
Bromo	41,28

Il composto $C_5H_3BrO_3$ richiede per 100:

Carbonio	31,41
Idrogeno	1,57
Bromo	41,88

Sale baritico $(C_5H_2BrO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Questo sale venne preparato sciogliendo l'acido nell'acqua di barite, precipitando l'eccesso dell'alcali con anidride carbonica, filtrando e svaporando lentamente a b. m. sino a pellicola. Col raffreddamento si depositarono delle magnifiche squamette quadrilateri, di splendore micaceo, e contenenti $2\frac{1}{2}H_2O$ che perdono a 110° .

Gr. 1,2434 di sale, scaldati per 4 ore a 110° in una corrente di aria secca, perdettero gr. 0,1500 di acqua.

II. Gr. 0,3568 di sale secco fornirono gr. 0,1562 di $BaSO_4$.

Cioè per 100:

I. Acqua	12,06
II. Bario	26,88

La teoria per $2\frac{1}{2}H_2O$ richiede per 100.

Acqua	12,12
-------	-------

E per il bario nella formola $(C_5H_2BrO_3)_2Ba$ si richiede per 100:

Ba	26,50
----	-------

Sale d'argento $C_5H_2BrO_3Ag$. Questo sale si preparò sciogliendo l'acido nell'ammoniaca diluita, sino a reazione neutra, e precipitando la soluzione con nitrato di argento; il precipitato lavato con acqua fredda, si è disciolto nell'acqua bollente che lo depose sotto forma di concrezioni amorfe ed anidre che alla luce prendono un colorito rossastro.

Una determinazione di argento ci ha dato:

Gr. 0,1991 di sostanza fornirono gr. 0,0713 di argento: corrispondenti al 35,81 per cento.

La teoria per la formola soprascritta richiede:

Ag	36,24 %
----	---------

Acido bibromopiomucico $C_5H_2Br_2O_3$. Cristallizzato dalla benzina si presenta in laminette esagonali modificate con simmetria clinorombica, di splendore serico, fusibili a 191-192°; è solubilissimo nell'etere e nell'alcool, più solubile nella benzina dell'acido monobromurato già descritto, poco solubile nell'acqua.

All'analisi ha fornito i seguenti dati:

I. Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,1998 di CO_2 e gr. 0,0318 di H_2O .

II. Gr. 0,206 di sostanza diedero gr. 0,2844 di $BrAg$.

Che riportati alla composizione centesimale danno:

Carbonio	24,08
Idrogeno	1,54
Bromo	58,99

Per la formola $C_5H_2Br_2O_3$ si richiede per 100:

Carbonio	22,22
Idrogeno	0,75
Bromo	59,26

La quantità esagerata di carbonio ed idrogeno che abbiamo ottenuto nella combustione fu dovuta a piccole quantità di bromo che scapparono dal tubo, come abbiamo potuto posteriormente constatare.

Bibromopiomucato baritico $(C_5HBr_2O_3)_2Ba + 3H_2O$. Fu preparato come il corrispondente sale monobromopiomucico. Cristallizza in lunghi aghi prismatici a base quadrata, aggruppati a stella. Possiede splendore serico e contiene $3H_2O$ che perde a 110°.

È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo nella bollente.

All'analisi ha dato:

I. Gr 1,2541 di sostanza, scaldati per cinque ore a 110° in una corrente di aria secca, perdettero gr. 0,0926 di acqua.

II. Gr. 0,2314 di sale secco fornirono gr. 0,0821 di solfato baritico. Cioè per 100:

I. Acqua perduta	7,46
II. Bario	20,82

La teoria per il sale baritico con $3\text{H}_2\text{O}$ richiede:

Acqua 7,40 %

e pel sale secco $(\text{C}_5\text{HBr}_2\text{O}_3)_2\text{Ba}$ si calcola:

Bario 20,29 %

Sale di argento $\text{C}_5\text{HBr}_2\text{O}_3\text{Ag}$ Si preparò in modo simile al sopradescritto. È una polvere bianca amorfa, alterabile all'aria. È più solubile del monobromosale. Una determinazione di Ag ci ha dato:

Ag 36,02 %;

mentre la teoria ne richiede 36,24.

Il risultato di queste nostre esperienze mostra:

1. Che nell'azione, quantunque limitata, del bromo sull'acido piromucico si forma sempre, oltre al bibromuro, anche una certa quantità di tetrabromuro di acido piromucico (1) e conseguentemente per l'azione successiva della potassa alcoolica prendono origine: un acido monobromosostituito, corrispondente al bibromuro, e un acido bibromosostituito, corrispondente al tetrabromuro.

2. Che il miglior metodo onde poter separare questi due acidi consiste nel trasformarli in sali baritici e usufruire della differente solubilità di essi per separarli, essendo il monobromopiromucato baritico solubilissimo nell'acqua fredda ed il sale del bibromoderivato pochissimo solubile.

3. Che probabilmente, abbenchè non ne corrisponda esattamente il punto di fusione, il nostro acido monobromopiromucico è identico a quello ottenuto da S. e T., indicato col punto di fusione a 180° , ed il nostro acido bibromopiromucico è identico a quello di Tönnies fusibile a 186° . Un esatto confronto non può stabilirsi non avendo i detti autori preparato alcun sale.

4. Finalmente che l'acido fus. a $155-156^{\circ}$. indicato da Schiff e

(1) Tönnies—Loc. citato p. 1086.

Tassinari come uno degli isomeri acidi monobromopiromucici, formatosi insieme all'acido fus. a 180° nella stessa reazione, a modo dei due acidi fenilmonobromoacrilici, non è altra cosa che il miscuglio dei due acidi: monobromurato fus. a $185-186^{\circ}$ e bibromurato fus. a $191-192^{\circ}$, il quale, per la legge dei miscugli, presentava il punto di fusione a $155-156^{\circ}$, come d'altronde ebbero sinteticamente ad accertare. Questo miscuglio è così intimo e mostra una cristallizzazione così omogenea ed una solubilità così diversa dalla media dei suoi costituenti, che per un momento fummo indotti a credere che piuttosto che di un miscuglio si trattasse di una vera combinazione.

Azione del calore sul monobromo e sul bibromopiromucato ammonico.

La formazione del pirrol nella distillazione secca del mucato ammonico (1), rendeva probabile che nelle stesse condizioni il piromucato ammonico, per una trasformazione semplicissima, per eliminazione cioè di una molecola di CO_2 ed una di H_2O , fornisse più facilmente del pirrolo. Questa ipotesi veniva inoltre avvalorata dalla formazione dell'acido piromucico per la distillazione secca dell'acido mucico. Però Schwanert nella stessa memoria sopra citata ha dimostrato che il piromucato ammonico per l'azione del calore si decompone semplicemente in acido piromucico ed ammoniaca. Noi abbiamo ripetuto l'esperienza distillando il piromucato ammonico in una corrente di NH_3 secca, ma anche in questo caso non abbiamo ottenuto che del piromucato ammonico inalterato.

Ora noi abbiamo voluto vedere se adoperando invece del piromucato ammonico, che offre condizioni così sfavorevoli alla nostra esperienza, un sale ammonico molto più stabile e meno volatile, come quello degli acidi monobromo e bibromopiromucico, fosse stato possibile ottenere i corrispondenti derivati alogenati del pirrolo.

I risultati finora ottenuti con questo indirizzo sono tutt'altro che completi e decisivi, stante la poca quantità di sostanza di cui potevamo disporre e lo scarsissimo rendimento della distillazione secca. Li pubblichiamo solo per prender data.

(1) Schwanert—Ann. **116**. p. 257.

Abbiamo preparato i sali ammoniacali dei due acidi monobromo e bibromopiomucico, che si presentano entrambi in belle scaglie madreperlacee, ed abbiamo condotto l'esperienza nel modo seguente.

In una piccola storta tubolata abbiamo introdotto il sale ammoniacale di ciascuno dei due acidi, e per mezzo di un tubo di sviluppo, innestato con turacciolo alla tubulatura della storta, abbiamo fatto passare durante la distillazione una moderata corrente di NH_3 secca. La distillazione è stata fatta a fuoco nudo, tenendo la lampada a mano per distribuire equamente il calore.

In entrambi i casi distillò un liquido di odore particolare che si rapprendeva subito in massa cristallina solubile nell'etere, di cui ci siamo serviti per separarla dalle impurezze.

L'estratto eterico abbandonò un residuo, che cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in aghetti bianchi, fusibili, insolubili a freddo nelle soluzioni di KOH e in quelle di acido cloridrico, dove si sciolgono a caldo depositandosi pel raffreddamento inalterati.

Entrambe queste sostanze contengono bromo ed azoto. Una determinazione di bromo fatta in quella proveniente dal monobromopiomucato ammoniacale ci ha dato numeri che concordano con quelli richiesti pel monobromopirrol; ma non pretendiamo perciò attribuire un serio valore a quest'analisi fatta con piccola quantità di sostanza e non di assicurata purezza.

Comunque sia, lo studio di tali sostanze, ottenute nella distillazione secca del monobromo e del bibromopiomucato ammoniacale, e che non sembrano nè le amidi nè i nitrili corrispondenti, presenta senza dubbio una certa importanza, e noi non tralascieremo di seguirlo non appena avremo ammanito il materiale occorrente.

Palermo. Laboratorio di chimica generale, maggio 1884.

Rettificazione; di F. SESTINI.

I signori C. Vincent e Delachanal s'ingannano a partito asserendo che io non abbia *mentionné* il processo economico per la fabbricazione dei solfocarbonati (Bulletin de la Société Chimique de Paris T. XVI, n. 6) altro che nell'ottobre del 1883. Questa invero, è la data del sunto pubblicato intorno il mio lavoro, non da me, ma dalla rispettabile Redazione del Bullettino, e per conseguenza cade da per sé l'antioriorità di due anni e mezzo sulla quale essi

calcolano. Le mie ricerche sopra la produzione dei solfocarbonati, com'è ben provato, datano dal 1871, ed il processo in questione era compiuto prima del 1881. Sicchè se essi asseriscono che « *c'est en mars 1881 que nous avons eu l'idée d'ajouter de la chaux au me lange* », io posso assicurare che quell'aggiunta era stata allora messa da me a profitto. Ma, non avendo punto amore per le *privative*, feci conoscere a quanti piacque averne notizia la cosa, e con comodo feci inserire la descrizione del procedimento nel 1° fascicolo delle « *Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane* » del 1882, allora diretto dall'Illustre prof. Cossa.

Io penso, quindi, che i prelodati Signori apprezzeranno giustamente questa seconda e *ultima* rettificazione, *riconoscendo almeno almeno* che all'insaputa gli uni dall'altro e quasi nello stesso tempo, abbiamo, come tanto spesso succede, lavorato per risolvere uno stesso quesito industriale con identici resultamenti.

Sui cambiamenti di volume durante la fusione.

Memoria di ROBERTO SCHIFF

Fra i diversi metodi proposti per misurare i cambiamenti di volume che subiscono le sostanze durante la fusione quello adoperato da H. Kopp. (1) merita specialmente la nostra attenzione.

Gli osservatori che prima di lui si occuparono di simili ricerche con apparecchi di diverse forme sono principalmente Nasmyth (2), Dulong e Petit (3), e Dulong e Mitscherlich (4).

Il metodo di Kopp è generalmente conosciuto e descritto in quasi tutti i trattati di fisica. La sostanza fusa e risolidificata entro un tubetto s'introduce in un tubo d'assaggio ripieno di un liquido che non sciolga la sostanza adoperata e del quale sia perfettamente conosciuto il peso specifico ed il coefficiente di dilatazione. Il tubo d'assaggio è chiuso da un tappo portante un tubo capillare calibrato.

Dai pesi dei due tubi di vetro, del tappo col suo tubo, della sostanza e del liquido introdotto, e dai pesi specifici insieme ai coefficienti di dilatazione di tutte queste parti, si può con facilità e per qualunque temperatura dedurre il volume ed il peso specifico della sostanza impiegata. Per questo scopo si riscalda l'ap-

(1) H. Kopp, Annalen di Liebig 93.

(2) Nasmyth Poggendorffs, Annalen IX 610.

(3) Dulong et Petit, Annales d. Ch. et de Phys. (2) VII 139.

(4) Dulong et Mitscherlich Poggendorffs, Annalen 1, 127 X 148.

parecchio in un bagno alla temperatura richiesta, si toglie tanto liquido dalla capillare da portare il menisco in coincidenza con uno dei tratti segnati sulla capillare stessa e si determina il peso del liquido ancora contenuto nell'apparecchio.

Osservando poi l'andamento del menisco nella capillare con temperature lentamente crescenti, si può dalla dilatazione apparente del liquido dilatometrico nella capillare, calcolare il coefficiente di dilatazione della sostanza impiegata.

Con questo metodo Kopp determina per molte sostanze il volume allo stato solido al punto di fusione, ed alla stessa temperatura il volume allo stato liquido, desumendo così le variazioni di volume subite dalle sostanze durante la fusione.

Se anche questo metodo tra le mani abilissime di Kopp ha dato buoni risultati non è però esente da alcune cause d'errore che in certe condizioni, dovranno rendere difficilissime se non impossibili le misure.

1) Anzi tutto è cosa oltre ogni dire difficile di trovare per ogni sostanza un liquido di peso specifico minore di quello della sostanza, di alto punto di ebollizione, che anche a caldo non sciogla menomamente la sostanza e del quale finalmente sia perfettamente conosciuto il peso specifico e la legge di dilatazione per tutta la scala termometrica. Sarebbe senza dubbio da preferirsi, come del resto lo fa osservare già Kopp stesso, se come liquido dilatometrico si potesse in tutti i casi impiegare il mercurio. Ma per poterlo fare bisognerebbe naturalmente cambiare tutto quanto il metodo e l'apparecchio di Kopp.

2) Il metodo richiede una lunga serie di determinazioni di densità, di dilatazioni e di pesate che naturalmente accrescono le cause e le occasioni di errore.

3) È, a così dire, impossibile che non si introduca dell'aria nell'apparecchio la quale, specialmente tanto che la sostanza si trova nello stato solido, deve necessariamente falsare i risultati.

Le sostanze vengono introdotte nell'apparecchio entro un cilindretto di vetro nel quale sono state fuse e poi lasciate risolidificare. Ora io ho trovato che quando una sostanza si solidifica così, in forma di un cilindretto, per la contrazione durante la solidificazione, l'asse di tutto il cilindro viene ad essere formato da un sottile canale ripieno d'aria il quale si ramifica in sottilissimi canalicoli attraverso tutta la massa della sostanza risolidificata.

In questi finissimi canali, come anche nello spazio anulare sottilissimo che quasi sempre durante la solidificazione si apre tra la parete interna del tubo e la superficie esterna del cilindro so-

lido, il liquido dilatometrico non può in alcuna maniera penetrare, dimodochè il volume osservato allo stato solido, deve essere sempre maggiore del reale, come anche vi dovrà essere influenzato il coefficiente di dilatazione da quella piccola quantità d'aria che si trova nell'apparecchio.

Per evitare questo inconveniente bisognerebbe, almeno così parrebbe, riempire i dilatometri nel vuoto.

Era dunque mio desiderio di trovare un metodo che essendo di semplice maneggio, lasciasse eseguire le misure accennate con tutta l'esattezza necessaria e soddisfacesse inoltre alle seguenti condizioni.

- 1) Impiegare del mercurio come liquido dilatometrico.
- 2) Diminuire il numero di pesate, di determinazioni di densità ecc. ecc.
- 3) Riempire di liquido il dilatometro nel vuoto più perfetto possibile.

Descriverò il mio metodo che, se non erro, soddisfa a tutte queste condizioni.



La fig. 1^o rappresenta il dilatometro impiegato, eseguito con grande precisione dal sig. F. Müller successero del sig. H. Geissler a Bonn. L'istrumento consiste in un recipiente cilindrico di circa 2 cc. di capacità, smerigliato esattamente sopra l'estremità ricurva di un tubo capillare perfettamente cilindrico, diviso in quinti di millimetro e che finisce in una specie di piccolo imbuto. Il recipiente è adattato in maniera che, posto sulla capillare, include sempre esattamente lo stesso volume interno, il che naturalmente, presuppone una smerigliatura perfettissima.

Le tre misure fatte della capacità del recipiente fino allo zero della scala, danno prova della bontà dell'apparecchio; e si noti che le prime due furono fatte al principio delle misure, e l'ultima, dopo finita tutta la serie di osservazioni qui riferite.

Prima però di dare i diversi dati numerici sarà bene di esporre l'uso dell'istrumento ed i calcoli relativi.

Conosciuto il peso del dilatometro vuoto, s'introduce nel bulbo staccato una certa quantità di

sostanza, la si fonde toccandola col bulbo del mercurio riscaldato, e dopo solidificazione si pesa per conoscere il peso di sostanza impiegata. Dopo, riempito il bulbo staccato e ritto, completamente di mercurio puro, si aggancia la capillare nel suo collo. Il mercurio spostato dalla grossezza del vetro, sale nella capillare e la riempie in parte, di modo che la parte inferiore dell'apparecchio rimane perfettamente pieno. Si ripesa per sapere la quantità di mercurio introdotto e, nella posizione come lo mostra la figura, lo si fissa in un doppio bagno a glicerina.

Per determinare il peso specifico della sostanza impiegata p. es. alla temperatura di 0° gradi, sia:

V'_0 = Volume del bulbo a 0° fino al principio della scala.

v^0 = Volume a 0° , corrispondente ad ogni millimetro della scala.

$V_0 = (V'_0 + nv_0)$ = Volume complessivo occupato a 0° dal mercurio più sostanza.

K = Coefficiente di dilatazione del vetro.

S_0 = peso specifico del mercurio a 0° .

s_0 = peso specifico della sostanza a 0° .

P = peso del mercurio nell'apparecchio.

p = peso della sostanza nell'apparecchio avremo:

$$V^0 = \frac{P}{S_0} + \frac{p}{s_0}$$

ossia:

$$s_0 = \frac{p}{V_0 - \frac{P}{S_0}}$$

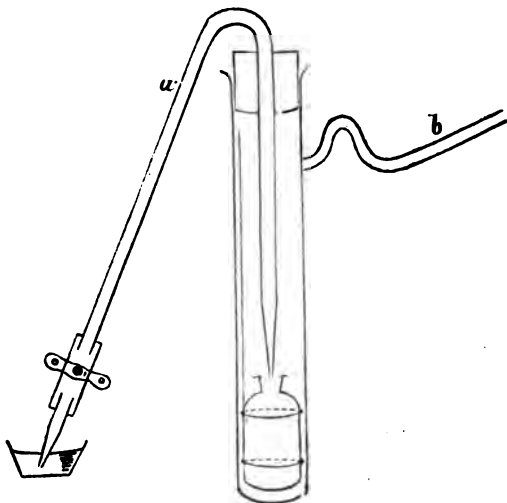
Se ora si tratti di trovare il peso specifico della sostanza a t° avremo:

$$(1+kt) V_t = \frac{P}{S_t} + \frac{p}{s_t}$$

ossia :

$$s_t = \frac{p}{V_t(1+kt) - \frac{P}{S_t}}$$

osservazioni stesse sarà utile descrivere il metodo impiegato per riempire il dilatometro.



Per soddisfare alla condizione di riempire l'istrumento nel vuoto, si fece uso dell'apparecchio rappresentato dalla figura 2.

Dopo fusa, risolidificata e pesata una quantità di sostanza nel recipiente staccato dal dilatometro, s'introduce questo (dopo legatolo a un asticina di legno) in un tubo d'assaggio a pareti grosse, munito di un tubo laterale che con-

duce ad una buona pompa a mercurio. Il tubo si chiude ermeticamente con un tappo di gomma trapassato da un tubo curvo di vetro, la di cui estremità interna viene a collocarsi sopra la bocca del vaso dilatometrico. L'altra estremità, mediante un pezzo di tubo di cautchouk a grosse pareti è unita ad un pezzetto di tubo di vetro tirato in punta che pesca in una vaschetta con mercurio puro. Il tubo di gomma si può strozzare con una pinza a vite di pressione

Aperta questa pinza si collega *b* colla pompa e si comincia a fare il vuoto. Quando il mercurio è salito a $\frac{1}{3}$ circa del tubo *a*, si chiude ermeticamente la vite di pressione tenendo così stazionario il mercurio, mentre si continua a fare il vuoto. Si lascia il recipiente per circa 10 minuti nel vuoto massimo della macchina a mercurio per ottenere che l'aria esca completamente dalle spaccature microscopiche della sostanza risolidificata, nelle quali si sa che l'aria circola con grande lentezza. Poi sempre continuando a lasciar cadere il mercurio della macchina, si apre lentamente la pinza del cautchouk. Il mercurio riempie il tubo curvo e si precipita direttamente nel vaso dilatometrico, dando il ben noto urto secco del mercurio nel vuoto. Riempito completamente il piccolo vaso, tanto da avere un menisco di mercurio sporgente sugli orli del collo, si chiude la pinza e si toglie la comunicazione colla pompa facendo rientrare l'aria atmosferica.

Coll' entrare della pressione nell' apparecchio il menisco del mercurio scende nel collo del vasetto, e si vede a occhio come il mercurio soprastante viene cacciato con forza dalla pressione atmosferica, in tutti i più piccoli vuoti e crepature della sostanza dove da sè solo non poteva penetrare.

Se questo esperimento si fa con un cilindretto di sostanze come l'impiegava Kopp, e dopo eseguite le operazioni suddette si prende fuori dell' apparecchio, si vede che di fuori non presenta nessun aspetto particolare; ma tagliandolo con coltello perpendicolarmente all'asse in tanti piccoli dischi, si vede che ognuno di questi dischi si mostra tutto iniettato di globuletti di mercurio disposti a forma di stella a moltissimi raggi ramificati, che nel centro si riuniscono in una goccia di metallo assai larga. Questa osservazione servirà di prova a quanto ho detto sopra sulle cause di errore inerenti al metodo di Kopp e dimostrerà altresì la necessità di operare nel vuoto.

Non si creda però che questa condizione basti per assicurare l'esattezza dei risultati. In seguito segnalerò altre difficoltà che io reputo quasi insuperabili.

Riempito come si è detto il vaso dilatometrico, lo si estrae dall'apparecchio, vi si adatta il cannello mobile, e capovolto l' istrumento, lo si fissa in un doppio bagno di glicerina munito di agitatore e di due termometri ben concordanti ed esatti. Mediante una fiamma sottoposta, si può far variare la temperatura del bagno e tenerla a lungo costante ai punti in cui si desidera fare delle letture. I due bagni concentrici sono abbastanza alti da fare sommergere tutta quanta la capillare del dilatometro la quale è lunga più di 250 mm.

In questo modo determinando la posizione del mercurio prima a 0° poi a una serie di temperature fino al punto di fusione, indi subito dopo la fusione, e così via, parrebbe che si dovesse poter dedurre con grande esattezza :

- 1) il volume e la densità 0°
- 2) il coefficiente di dilatazione allo stato solido
- 3) la variazione di volume durante la fusione.
- 4) la dilatazione della sostanza fusa.

Ma mi sono convinto che questo, come anche qualunque altro metodo di questo genere, non sono atti che a fornire il peso specifico della sostanza al punto di fusione allo stato liquido, ed il coefficiente di dilatazione della sostanza fusa. Riferirò alcune delle mie osservazioni per giustificare quanto ho detto.

Il dilatometro riempito come si è detto di binitrobenzina (punto di fusione $89-89^{\circ},4$) e di mercurio, scaldato nel bagno mostra per molto tempo una regolare ascensione del mercurio. Verso 85° il menisco si ferma e dopo poco retrocede rapidamente di circa 110-120 mm. Intanto la temperatura diventa $90,4^{\circ}$, la sostanza fonde, nel bulbo non vi è traccia d'una bollicina d'aria ed il menisco durante la fusione sale rapidissimamente di circa 200 millimetri per rimanere poi fisso, finchè la temperatura non varia di nuovo.

Studiando la bromocanfora (punto di fusione 76°), il menisco a 0° gradi con tutto l'apparecchio nel ghiaccio, stava alla divisione 180 e col riscaldamento i fenomeni, descritti ora per la binitrobenzina, si ripetevano. Dopo completa fusione si ritorna a mettere l'apparecchio nel ghiaccio ed il menisco questa volta si ferma alla divisione 6.

Si vede dunque che apparentemente lo stesso peso di sostanza e di mercurio, nelle stessissime condizioni di temperatura, ha occupato volumi diversissimi, quando tra le due misure è avvenuta la fusione e risolidificazione.

L' unica spiegazione che si possa dare di questo fenomeno è che anche quando l' aria è completamente eliminata dall' interno della sostanza solida, la pressione atmosferica non basta per cacciare il mercurio in tutte le più sottili crepe della sostanza, ma quando queste crepe per il riscaldamento si allargano, il liquido dilatometrico vi entra, tanto che pare come se la sostanza si fosse ristretta di volume. Questa ultima spiegazione fu, mi sia permesso di dirlo, data forse erroneamente da E. Wiedemann (1) a fenomeni analoghi a quelli qui descritti ch' egli osservò in un lavoro sulla dilatazione di sali idrati.

Fatte queste osservazioni speravo che forse si sarebbero potute evitare queste cause d'errore fondendo la sostanza nel dilatometro stesso pieno di mercurio e di determinare il suo volume a 0° , solo dopo risolidificata pel solo contatto col mercurio.

Per quanto in questo caso, gli errori commessi si mostrassero minori di prima, essi sono tuttavia troppo rilevanti per potersi trascurare.

Riferirò anche qui alcuni dati sperimentali.

Il dilatometro riempito come sopra di sostanza e di mercurio, fu riscaldato fin sopra il punto di fusione della sostanza. Come sempre, sopra la sostanza liquefatta non vi era traccia di aria.

(1) E. Wiedemann, *Annalen der Phys. und Chem.* 1882, XVII.

Raffreddato e messo nell'acqua a 10 gradi il menisco del mercurio si ferma alla divisione	221
Rifusa la sostanza e riposto l'apparecchio nell'acqua a 10° il menisco si ferma a	205
Ripetuta l'operazione il menisco si ferma a	220
Ripetuta ancora il menisco si stabilisce a	243
Ripetuta ancora	210
Ultima ripetizione	251

Da queste cifre si vede chiaramente che le sostanze, anche solidificandosi in seno al mercurio, non riprendono sempre lo stesso volume, ma che probabilmente si formeranno nel loro interno piccoli vani nei quali il mercurio non penetra, secondo piccole modalità della solidificazione.

Ho cercato con apposita serie di esperimenti, di determinare se vi sia un rapporto tra il volume apparente della sostanza e la rapidità colla quale essa si raffredda e si solidifica; ma non ho potuto rintracciare nessuna regola.

Secondo quanto ho detto è ben chiaro ch'io mi sia visto costretto a rinunziare a misure esatte del volume e della dilatazione delle sostanze allo stato solido, e che mi sia dovuto restringere, mio malgrado, alla sola misura del peso specifico delle sostanze liquide al loro punto di fusione e della loro dilatazione in prossimità di questo punto.

Io credo che volendo determinare esattamente il volume o il coefficiente di dilatazione di una sostanza solida e cristallina, si debba, o introdurre in un dilatometro un unico cristallo grosso trasparente e ben omogeneo della sostanza, o operando con un cristallo piccolo ed omogeneo, determinarne le tre dilatazioni lineari col bellissimo metodo di Fizeau delle strie d'interferenza.

Dopo le accurate ricerche di F. Krafft (1) la determinazione della densità delle sostanze liquide al loro punto di fusione, ha acquistato un interesse speciale.

Studiando i pesi specifici degli idrocarburi altomolecolari saturi della serie grassa, al loro punto di fusione, Krafft trovò che essi sono tutti, a così dire uguali e che di più il volume molecolare riferito al punto di fusione di questi idrocarburi, degli acetoni, e degli acidi altomolecolari della stessa serie, per un aumento di CH_2 nel peso molecolare, mostrano un aumento circa costante di 18 unità di volume.

(1) F. Krafft, Chemische Berichte. Berlino XV, 1711 e seg.

L'autore compendia come segue le sue osservazioni: « I volumi molecolari di liquidi confrontabili termicamente e riguardo alla loro composizione centesimale, sono direttamente proporzionali al peso molecolare ».

Mi parve perciò di non piccolo interesse il ricercare se le regole trovate da Krafft fossero applicabili anche ad altri ordini di sostanze.

Per tutte le sostanze qui riferite ho determinato il volume complessivo della sostanza e del mercurio a temperature di pochissimo superiori al punto di fusione; poi accrescendo lentamente la temperatura, ho fatto altre 5 o 6 letture a piccoli intervalli non discostandomi in media dal punto di fusione che di 15 a 20 gradi. Con questi dati era facile sviluppare le formole d'interpolazione mediante le quali determinare il peso specifico della sostanza al punto di fusione stesso.

Le stesse estrapolazioni non potevano introdurre alcun errore perchè non si estendevano mai al di là di due gradi. Nella maggior parte dei casi, la curva che esprime l'andamento del peso specifico tra le temperature osservate è una retta, dimodochè bastava spesso di calcolare una semplice espressione della forma.

$$D_t = a + bt$$

in molti casi ho calcolato la forma.

$$D_t = a + bt + ct^2$$

Per alcune osservazioni darò tutti quanti i dati dell'osservazione, più tardi per non allungare troppo darò solo la formola finale d'interpolazione insieme alle diverse costanti determinate.

Le sostanze qui impiegate sono tutte purissime e di punto di fusione costante.

I simboli impiegati sono:

D_t = peso specifico alla temperatura t°

t = temperatura data dal termometro

δ = Differenza tra una temperatura t e il punto di fusione.

M = peso molecolare.

$\frac{M}{D}$ = Volume molecolare riferito al punto di fusione.

Le formole forniscono le densità delle sostanze tra il punto di fusione e 15 o 20 gradi più in alto.

Dove altri osservatori hanno già fatto delle determinazioni esse

sono indicate per potere confrontare i risultati ottenuti con metodi diversi.

1) *Binitrobenzina* $C_6H_4(NO_2)_2$ punto di fusione $89-89,1^\circ$. Osservazioni dirette:

t	mm.
89,8	91,4
90,4	94,0
94,5	110,5
98,1	125,9

Sostanza gr. 1,7219

Mercurio gr. 13,5616

$D_t = 1,3690 - 0,000995\delta - 0,00000613\delta^2$ ($\delta = (t - 89,1)$)
colla quale si calcola :

t	D trov.	D calcolato colla formula
89,8	1,3684	1,36833
90,4	1,3677	1,36770
94,5	1,3635	1,36350
98,1	1,3596	1,35960
$D_{98,1} = 1,3690$		$M = 167,66$

$$\frac{M}{D} = 122,47$$

2) *Timol* $C_{10}H_{14}O$ punto di fusione $49,2-49,3^\circ$

Sostanza gr. 1,4975

Mercurio gr. 9,2020

Osservazioni:

t	mm.
51,4	62,4
54,9	80,5
58,3	98,2
64,0	130,8

$D_t = 0,94994 - 0,00073269\delta - 0,000001739\delta^2$ ($\delta = (t - 49,3)$)
colla quale si calcola:

t	D trov.	D calcolato
51,4	0,9484	0,9484
54,9	0,9461	0,9458
58,3	0,9429	0,9431
64,0	0,9388	0,9388
$D_{49,3} = 0,9388$		$M = 149,66$

$$\frac{M}{D} = 157,55$$

3) *Acido alfatoluico* $C_6H_5-CH_2-COOH$ punto di fusione $76,4^\circ$
 Sostanza gr. 1,7900 Mercurio gr. 8,2319

Osservazioni:

t	mm.
76,6	66,5
79,1	76,8
79,9	80,8
86,2	113,1
89,5	126,9

$$D_t = 1.08475 - 0,00086082\delta + 0,00000186\delta^2 \quad \delta = (t - 76,4)$$

t	D trov.	D calcolato
76,6	1,0843	1,0845
79,1	1,0826	1,0824
79,9	1,0819	1,0818
86,2	1,0765	1,0765
89,5	1,0738	1,0738

Möller e Strecker (Annalen di Liebig 113, p. 64) trovato $D_{83} = 1,0778$

Colla mia formola si calcola. $D_{83} = 1,0791$

$$D_{76,4} = 1,0847 \quad M = 135,68$$

$$\frac{M}{D} = 125,08$$

4) *Nitrotoluene* $C_7H_7NO_2$ (1,4) punto di fusione 54° .

Sostanza gr. 1,7756 Mercurio gr. 9,2169

Osservazioni:

t	mm.
55,4	78,0
59,3	95,8
62,3	110—
66,0	129,8

$$D_t = 1,12316 - 0,0006843\delta - 0,0000158\delta^2 \quad \delta = (t - 54)$$

con questa formola si calcola:

t	D trov.	D calcolato
55,4	1,1225	1,1225
59,3	1,1192	1,1194
62,3	1,1169	1,1169
66,0	1,1134	1,1134
$D_{54} = 1,1231$		$M = 136,71$

$$\frac{M}{D} = 121,72$$

5) *Anetol* $C_{10}H_{12}O$ punto di fusione $21,3^\circ$

Sostanza gr. 1,4794 Mercurio gr. 10,0978

$$D_t = 0,9837 - 0,0010125\delta + 0,00001027\delta^2 \quad \delta = (t - 21,3)$$

Saussure trova a 25° $D_{25} = 0,9849$

Secondo la mia formola si calcola $D_{25} = 0,9851$

$$D_{21,3} = 0,9887 \quad M = 147,66$$

$$\frac{M}{D} = 149,34$$

6) *Dibenzile* $C_{14}H_{14}$ punto di fusione $52,3^\circ$

Sostanza gr. 0,6397 Mercurio gr. 22,6725

$$D_t = 1,0423 - 0,00029171\delta - 0,000029059\delta^2 \quad \delta = (t - 52,3)$$

$$D_{52,3} = 1,0423 \quad M = 181,58$$

$$\frac{M}{D} = 174,21$$

7) *Naftalina* $C_{10}H_8$ punto di fusione $79,9-80^\circ$

Sostanza gr. 1,5058 Mercurio gr. 9,7151

$$D_t = 0,9777 - 0,0002676\delta - 0,000059538\delta^2 \quad \delta = (t - 80)$$

Kopp trova: $D_{79,2} = 0,9778$

$$D_{80} = 0,9777 \quad M = 127,7$$

$$\frac{M}{D} = 130,61$$

8) *Difenile* $C_{12}H_{10}$ punto di fusione $70,5^\circ$

Sostanza gr. 1,4410 Mercurio gr. 11,0337

$$D_t = 0,99606 - 0,000814\delta + 0,0000005\delta^2 \quad \delta = (t - 70,5)$$

$$D_{70,5} = 0,9960 \quad M = 153,64$$

$$\frac{M}{D} = 154,25$$

9) *Stilbene* $C_{14}H_{12}$ punto di fusione $119,2^\circ$

Sostanza gr. 1,2641 Mercurio gr. 12,9330

$$D_t = 0,97075 + 0,000477\delta - 0,0002059\delta^2 \quad \delta = (t - 119,2)$$

$$D_{119} = 0,9707 \quad M = 179,58$$

$$\frac{M}{D} = 184,99$$

10) *Fenantrene* $C_{14}H_{10}$ punto di fusione $100,5^\circ$

Sostanza gr. 1,4147 Mercurio 12,6960

$$D_t = 1,06305 - 0,0005\delta \quad \delta = (t - 100,5)$$

$$D_{100,5} = 1,0630 \quad M = 177,58$$

$$\frac{M}{D} = 167,03$$

194

11) *Ditolile* $C_{14}H_{14}$ punto di fusione $120,7-121^{\circ}$

Sostanza gr. 1,5146 Mercurio gr. 8,3046

$D_t = 0,91721 - 0,00071\delta$ $\delta = (t - 121)$

$D_{121} = 0,9172$ $M = 181,58$

$$\frac{M}{D} = 197,97$$

12) *Acenafte* $C_{12}H_{10}$ punto di fusione $102,9-103^{\circ}$

Sostanza gr. 1,5487 Mercurio gr. 10,2895

$D_t = 1,0300 - 0,00073\delta$ $\delta = (t - 103)$

$D_{103} = 1,0300$ $M = 153,64$

$$\frac{M}{D} = 149,16$$

13) *Bibromobenzina* $C_6H_4Br_2$ punto di fusione $89,2-89,9$

Sostanza gr. 3,0009 Mercurio gr. 8,5632

$D_t = 1,8408 - 0,0009696\delta - 0,0002023\delta^2$ $\delta = (t - 89,3)$

$D_{89,3} = 1,8408$ $M = 235,32$

$$\frac{M}{D} = 127,83$$

14) *Biclorobenzina* $C_6H_4Cl_2$ punto di fusione $55-55,1^{\circ}$

Sostanza gr. 2,0676 Mercurio gr. 8,2005

$D_t = 1,2499 - 0,000998\delta - 0,00001334\delta^2$ $\delta = (t - 55,1)$

$D_{55,1} = 1,2499$ $M = 146,56$

$$\frac{M}{D} = 117,37$$

Jungfleisch trova $D_{63} = 1,2410$

colla formola si calcola $D_{63} = 1,2411$

15) *Nitrofenol* (orto) 1,2 $C_6H_5NO_3$ punto di fusione $45,2^{\circ}$

Sostanza gr. 2,3452 Mercurio gr. 5,9306

$D_t = 1,2945 - 0,001385\delta + 0,0000295\delta^2$ $D_{45,2} = (t - 45,2)$

$D_{45,2} = 1,2945$ $M = 138,70$

$$\frac{M}{D} = 107,64$$

16) *Nitrofenol* (1.4) $C_6H_5NO_3$ punto di fusione 114°

Sostanza gr. 2,0835 Mercurio gr. 8,6775

$D_t = 1,2809 - 0,00095\delta$ $\delta = (t - 114)$

$D_{114} = 1,2809$ $M = 138,70$

$$\frac{M}{D} = 108,28$$

17) *Acido benzoico* $C_7H_6O_2$ punto di fusione $121,2-121,4^\circ$

Sostanza gr. 2,0192 Mercurio gr. 5,3722

$$D_t = 1,0800 - 0,000328\delta - 0,000111\delta^2 \quad \delta = (t - 121,4)$$

$$\text{Kopp trova} \quad D_{121,4} = 1,0823$$

$$D_{121,4} = 1,0800 \quad M = 121,71$$

$$\frac{M}{D} = 112,69$$

18) *Acido stearico* $C_{18}H_{36}O_2$ punto di fusione $69,4-69,5^\circ$.

Sostanza gr. 1,6110 Mercurio gr. 5,0400

$$D_t = 0,8521 - 0,00082\delta + 0,0000159\delta^2 \quad \delta = (-69,5)$$

$$\text{Saussure trova per l'acido fuso } t = ? \dots D = 0,854$$

$$\text{Krafft} \quad D_{69,2} = 0,8454$$

$$\text{Kopp trova} \quad D_{70} = 0,8514$$

$$\text{Colla mia formula si calcola} \quad D_{70} = 0,8517$$

Coincidenze che fanno supporre esatte solo le determinazioni di Kopp e le mie:

$$D_{69,5} = 0,8521 \quad M = 283,38$$

$$\frac{M}{D} = 332,56$$

18) *Dinitrotoluene* $C_7H_6(NO_2)_2$ punto di fusione $70,5^\circ$

Sostanza gr. 2,0739 Mercurio gr. 9,4608

$$D_t = 1,3208 - 0,00088\delta \quad \delta = (t - 75,5)$$

$$D_{70,5} = 1,3208 \quad M = 181,63$$

$$\frac{M}{D} = 137,51$$

20) *Resorcina* $C_6H_6O_2$ punto di fusione $110-110,2^\circ$

Sostanza gr. 1,8885 Mercurio gr. 9,0135

$$D_t = 1,17953 - 0,00082\delta \quad \delta = (t - 110,2)$$

$$D_{110} = 1,1795 \quad M = 109,74$$

$$\frac{M}{D} = 93,04$$

21) *Nitronaftalina* $C_{10}H_7NO_2$ punto di fusione $61,5^\circ$

Sostanza gr. 1,9337 Mercurio gr. 9,1195

$$D_t = 1,2226 - 0,0019\delta \quad \delta = (t - 61,5)$$

$$D_{61,5} = 1,2226 \quad M = 172,62$$

$$\frac{M}{D} = 141,19$$

Dalle indicazioni fornite da altri autori possiamo ancora dedurre i dati seguenti:

Benzina C_6H_6 . Punto di fusione secondo Regnault = $4,45^\circ$
io trovo $4,3-4,5^\circ$

$$D_{4,5}=0,8945 \quad M=77,82$$

$$\frac{M}{D} = 86,99$$

Fenol C_6H_5O . Punto di fusione $40-41^\circ$ (Calvert)

Kopp trova $D=1,0597$: valore probabilmente troppo basso, Landenburg trova:

$$D_{46}=1,0561 \quad D_{56}=1,0469$$

volendo estrapolare si trova:

$$D_{41}=1,0606 \quad M=93,78$$

$$\frac{M}{D} = 88,42$$

Nitrobenzina $C_6H_5NO_2$ punto di fusione 3°

$$D_0=1,2002 \quad D_{14,4}=1,1866 \quad (\text{Kopp})$$

Interpolando :

$$D_3=1,2029 \quad M=122,74$$

$$\frac{M}{D} = 102,03$$

Bibromobenzina orto 1,2 punto di fusione -1°

Körner (Gazzetta chimica 1874 p. 337) trova:

$$D_0=2,003 \quad D_{17,6}=1,977 \quad D_{99}=1,858$$

dimodochè

$$D_{-1}=2,000 \quad M=235,32$$

$$\frac{M}{D} = 117,66$$

Per vedere se le cifre qui trovate portano a conclusioni simili a quelle di Krafft, che cioè ad una stessa differenza di composizione, corrisponde anche una stessa differenza dei volumi molecolari delle sostanze riferiti ai punti di fusione, compareremo i volumi molecolari così calcolati di un certo numero di sostanze.

<i>Sostanze isomere</i>		$\frac{M}{D}$
Ditolile . . .	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	197,97
Dibenzile . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	174,21
Nitrofenol 1,4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNO}_2$	108,28
Nitrofenol 1,2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNO}_2$	107,14
Difenile . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$	154,25
Acenaftene . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	149,83
Bibromobenzina	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ 1,4	127,83
Bibromobenzina	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ 1,2	117,66

Sostanze omologhe

		$\frac{M}{D}$	Differenza	
Dibenzile .	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	174,21	$2\text{CH}_2=19,96$	$\text{CH}_2=9,98$
Difenile .	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	154,25		
Acido α toluico	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	125,08	$\text{CH}_2=12,39$	$\text{CH}_2=12,39$
Acido benzoico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	112,69		
Dinitrotoluene	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	137,51	$\text{CH}_2=15,04$	$\text{CH}_2=15,04$
Dinitrobenzina	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	122,47		
Timol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	157,55	$4\text{CH}_2=69,13$	$\text{CH}_2=17,28$
Eenol	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$	88,42		
Nitrotoluene	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	121,72	$\text{CH}_2=19,69$	$\text{CH}_2=19,69$
Nitrobenzina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	102,03		
Ditolile	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$	197,97	$2\text{CH}_2=43,72$	$\text{CH}_2=21,86$
Difenile	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	154,25		

Valori del NO₂—1 atomo di H

		$\frac{M}{D}$	Differenze
Benzina	C_6H_6	86,99	15,10
Nitrobenzina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	102,09	20,38
Dinitrobenzina	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	122,47	

		$\frac{M}{D}$	Differenze
Fenol	C_6H_5OH	88,42	
Nitrofenol	$C_6H_4OH(NO_2)$	108,28	19,84
Fenol	C_6H_5OH	88,42	
Nitrofenol 1,2	$C_6H_4OH(NO_2)$	107,14	18,72
Nitrotoluene	$C_7H_7NO_2$	121,72	
Dinitrotoluene	$C_7H_6(NO_2)_2$	137,51	15,79
Naftalina	$C_{10}H_8$	130,61	
Natronaftalina	$C_{10}H_7NO_2$	141,19	10,58
<i>Valori di H_2</i>			
		$\frac{M}{D}$	Differenze
2 Molecole di benzina	$C_{12}H_{12}$	173,98	
Difenile	$C_{12}H_{10}$	154,25	19,73 = H_2
Ditolile	$C_{14}H_{14}$	197,97	30,92 = 4H
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	167,05	15,46 = H_2
Dibenzile	$C_{14}H_{14}$	174,21	7,16 = 4H
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	117,05	3,58 = H_2
<i>Valori dell'ossigeno</i>			
		$\frac{M}{D}$	Differenze
Fenol	C_6H_5OH	88,42	
Behzina	C_6H_6	86,69	1,43 = O
Nitrofenol 1,2	$C_6H_5NO_3$	107,14	
Nitrobenzina	$C_6H_3NO_2$	102,03	5,11 = O
Nitrofenol 1,4	$C_6H_5NO_3$	108,28	
Nitrobenzina	$C_6H_5NO_2$	102,03	6,25 = O
Resorcina	$C_6H_6O_2$	93,04	
Fenol	C_6H_6O	88,42	4,62 = O
<i>Valori di H_2 meno il valore della lacuna</i>			
		$\frac{M}{D}$	Differenze
Timol	$C_{10}H_{14}$	157,55	
Anetol	$C_{10}H_{12}O$	149,34	= + 8,21
Dibenzile	$C_{14}H_{14}$	174,21	
Stilbene	$C_{14}H_{12}$	184,99	= - 10,78

Rileviamo da quel che precede che il contributo portato al volume molecolare riferito al punto di fusione, da una stessa variazione nella composizione centesimale è ben lontano dall'essere costante.

Esso varia :

per il CH_2	da	9,98	a	21,86
per il NO_2	da	10,58	a	20,38
per H_2	da	3,58	a	19,73
per O	da	1,43	a	6,25

e per il valore di H_2 meno il valore della lacuna
da $-10,70$ a $+8,21$.

Per le sostanze e le serie qui studiate non si conferma la regola enunciata dal sig. Krafft. Credo che se ne possa argomentare che il punto di fusione non sia un punto di confrontabilità fisica, fosse pure parziale, come apparisce il punto di ebollizione.

Modena, maggio 1883.

Studi sullo « *Schinus Mollis* »

di GIOVANNI SPICA.

Lo *SCHINUS MOLLIS* (Linneo) è un albero appartenente alla famiglia delle Terebentinacee che raggiunge talvolta considerevoli proporzioni; spande all'aria un odore speciale dovuto ad un certo succo biancastro che non manca nelle parti verdi e che contiene della trementina. Le sue foglie sono composte, impari-pennate, non cadono mai ed il loro verde è più chiaro di quello del Salcio. I fiori sono piccoli, numerosi e biancastri, ed i frutti che non raggiungono un diametro maggiore di un mezzo centimetro sono racchiusi in piccoli baccelli coriacei e lisci, che all'epoca della maturità sono colorati d'un bel roseo.

Quest'albero che vediamo vegetare maestosamente in Sicilia, e di cui si adornano dappertutto le ville ed i passeggi, è originario dall'America meridionale, di là fu mano mano trapiantato fino al Messico e poi introdotto in Europa, ove vegeta a preferenza nelle contrade meridionali della Spagna, della Francia e dell'Italia.

Da quest'albero che viene fra di noi chiamato comunemente *pepe selvatico*, gli abitanti del Chili e del Perù raccolgono una certa sostanza resinosa aromatica, che vien fuori dalle intaccature

della sua corteccia e che si indurisce all'aria; essa è messa in commercio sotto il nome di *mastiche d'America*, *resina del Mollis* o *Aroeira*. Quegli abitanti l'adoperano come mastice tonificante per le gengive ed anche come purgativo; secondo Monardès questa resina sciolta nel latte serve a guarire da certe affezioni agli occhi ed in generale è adoperata per preparare collirii, bagni e lozioni anti-gottose (1).

Le proprietà della corteccia sono analoghe e con essa si fanno delle decozioni che servono per i dolori prodotti dagli effluvi alle gambe.

Il frutto dello Schinus, che ha sapore molto pungente, fermenta con grande facilità e serve a fabbricare una birra rossastra assai forte.

Per gl'Indiani il Mollis è una pianta provvidenziale, in certo modo divina, e la consacrano anche agl'idoli.

F. de Azara, nel suo libro dei *viaggi nell' America meridionale* (2), tratta dello schinus e lo chiama col nome di AGUARIBAI, come l'intendono nella loro lingua gl'indiani Guarany; lo descrive ed indi parla di un certo balsamo detto di *Aguaribai* o delle *Missioni*, stato preparato per la prima volta dal Padre Sigismondo Asperger, medico e gesuita ungherese che per quarant'anni visse nelle missioni del Paraguay.

Ecco quanto dice il de Azara sul modo di preparare questo balsamo e sulle sue proprietà.

« Si raccolgono le foglie in qualunque tempo, ma specialmente
 « quando l'albero fiorisce, si fanno bollire nell'acqua o nel vino
 « per svilupparne la gomma, si levano le foglie e si continua a
 « far bollire il rimanente finchè abbia acquistato la consistenza
 « dello sciroppo e questo è il balsamo d'Aguaribay o delle Missioni:
 « cinquanta arrobe di foglie ne producono una di balsamo. Ciascuna delle colonie indiane, del paese che produce quest'albero,
 « è obbligata di somministrarne due libbre almeno ogni anno alla
 « farmacia del Re a Madrid. Viene chiamato ordinariamente rimedio universale perchè si trova buono a tutto e siccome s'indurisce col tempo nei vasi che lo contengono, si rammolisce col
 « vino tiepido e si applica nelle ferite con successo. Si crede che
 « per guarire le debolezze di stomaco basti di stropicciare con esso

(1) V. H. Baillon in Dechambre-Diction. enciclop. des Sciences Medicales 3^a serie t. VII, p. 445.

(2) Edizione francese vol. I, p. 129.

« la parte, e che si guarisca dei mali di testa che provengono da
 « flussioni o catarri fregandosi le tempie o il capo. Si suppone che
 « l'applicazione esterna di esso sollevi nelle coliche, nei mali di
 « punta, in quei di stomaco, nelle opilazioni e nei dolori prodotti
 « dalle ventosità; che prendendone mattina e sera una quantità
 « grossa come due mandorle, unita ad un poco di zucchero, questo
 « balsamo fermi gli sputi di sangue e le diarree e guarisca l'in-
 « debolimento dello stomaco ».

A tutto questo, che presso a poco trovasi nei manoscritti del padre Asperger (1) si deve aggiungere che il detto balsamo, o la decozione delle foglie, è fra la gente della Repubblica argentina un rimedio molto usato per richiamare il flusso mestruale e come emenagogo.

Queste sono le cognizioni di maggior rilievo che si avevano sul conto dei principj di questa pianta, e circa a veri studi chimici nulla fu fatto fin verso il 1861, quando il sig. Landerer imprese lo studio dei frutti.

È da credere però che questi nel fare le sue ricerche fosse partito da un preconconcetto cioè quello che essendo le bacche dello Schinus simili a quelle del Pepe nero, e dippiù essendo esse conosciute volgarmente con il nome di *falso pepe*, tanto che in commercio se ne servono per mescolarlo al *vero* dopo d'averlo torrefatto, esso avrebbe dovuto contenere, senz'altro, della *piperina*. Infatti egli cominciò le sue ricerche seguendo nè più nè meno che il processo che si adopera ordinariamente per l'estrazione della piperina dal *Nigrum* ed ottenne così una sostanza bianca il di cui punto di fusione indicò verso i 100° e che identificò per la succennata base. Nel conchiudere però la sua memoria lascia intravedere de' dubbi e dice che le sue esperienze avrebbero richiesto una conferma (2).

Nulladimeno bastò questo perchè in chimica fosse stato registrato il fatto, asserito in certo modo dal Landerer, ed in tutti i trattati ed in tutti i dizionari passò questa scoperta che fin ora fu tenuta per vera.

(1) Il prof. P. N. Arata di Buenos-Ayres, a cui debbo tante esatte notizie, ed a cui esterno pubblicamente la mia viva gratitudine, possiede una copia del monoscritto del padre Asperger che contiene le notizie suaccennate.

(2) Wiltstein Wierteljahr t. XI p. 72—Répertoire de Chimie Appliquée p. 288 del t. IV—Jahresberichte der Chemie 1862, p. 514.

In questi ultimi tempi allo scopo di verificare i lavori del suddetto chimico e di vedere d'altra parte se lo *schinus* avesse contenuto altri principi oltre alla piperina, mi son messo a fare delle ricerche, cominciando pria di tutto dal ripetere con ogni esattezza quanto aveva fatto il Landerer.

Presi quindi delle bacche già mature ed essiccate al sole e dopo averle fatto pestare le misi a digerire con alcool a 0,840 di densità, agevolando tale operazione con leggero calore a bagno maria. Dopo un giorno filtrai, distillai l'alcool ed ebbi un residuo bruno che trattai a diverse riprese con soluzione di potassa; questa ne sciolse la maggior parte colorandosi in giallo intenso e restò insolubile una sostanza biancastra d'apparenza gelatinosa che separai per filtrazione, e che, quando fu ben secca purificai facendola ridiporre per diverse volte dalla sua soluzione alcoolica calda in presenza di nero animale. Si presentava allora d'aspetto farinaceo, era bianca e fondeva verso 88°, ma poco bene. Provai subito se forniva le reazioni della piperina, ma ebbi risultati negativi.

E qui parmi opportuno suggerire un carattere speciale della piperina che basta a farla riconoscere istantaneamente, specie poi a coloro che hanno avuto occasione di constatarlo anco per una volta sola.

Tutti sanno che la piperina scaldata sopra una lamina di platino prima fonde e poi si decompone, ora se si avvicina il naso ai vapori che si svolgono per la decomposizione, si sente un odore pungentissimo, che produce fin nella gola un bruciore soffocante assai persistente e che basta a svelare anche la presenza della piperidina in piccole dosi.

Dopo d'aver dunque fatto sulla sostanza delle prove che mi condussero anche a constatare come essa non aveva affatto caratteri basici, vi ricercai ripetute volte l'azoto e con mia somma meraviglia non ve ne trovai. Nè deve allarmarci il fatto che il Landerer avesse potuto riscontrarvelo (ciò che del resto non risulta dai suoi dati), giacchè dirò più avanti d'una sostanza basica azotata che ho ricavato dalle bacche dello *schinus*, e che possibilmente potè in qualche piccola traccia rimanere assieme alla pretesa piperina.

Dopo ciò è fuor di dubbio che il Landerer non abbia avuto la piperina fra le mani, ma non c'è affatto da spiegare su quali caratteri egli si fosse fondato per pubblicare quell'errore.

Il prof. P. N. Arata di Buenos-Ayres, che fu a Palermo l'inverno scorso, e che intese da me tali risultati, mi disse d'aver

anch'egli cercato di ricavare la piperina dal Mollis senza poterne ottenere.

Esclusa per tal modo la presenza di questa base nei frutti dello Schinus, tralasciai completamente di seguire le indicazioni del Landerer ed intrapresi delle ricerche metodiche ed accurate per vedere quali principli in essi si contengono.

Cominciai pria di tutto dal separare con molta cura la buccia dal frutto, e nel mentre misi la prima in un apparecchio a riflusso con alcool, il secondo ben pesto fu introdotto in un alambicco col relativo bagno maria e distillato al vapor d'acqua. Da questa distillazione ebbi un *olio essenziale* (A) che passò insieme ad acqua di reazione leggermente acida, che neutralizzai con carbonato sodico, e che svaporata a secco fornì il *sale sodico* corrispondente (B).

Dalla buccia, per la distillazione dell'alcool impiegato nello spossamento, ottenni un *residuo giallastro* dell'apparenza d'una cera (C).

Nell'alambicco dopo d'aver distillato si ebbe, da un canto il frutto pesto liberato dall'essenza, d'altra parte una specie di *decotto bruno* di sapor dolciastro che conteneva una sostanza glucosica.

Il primo, dopo d'essere stato liberato completamente dal secondo per compressioni in un torchio, fu messo in un apparecchio a ricadere con alcool e fornì un *residuo bruno vischioso* che aveva tutta l'apparenza dell'estratto ottenuto da Landerer nella distillazione dell'alcool impiegato per lo spossamento del frutto, senza averlo sottoposto pria ad altro trattamento. Del resto questo risultato era da prevedersi giacchè io pria non adoperai altro mezzo per ricavare dal frutto la pretesa piperina del Landerer, che non era solubile nell'acqua calda, e perciò non avrebbe dovuto passare nel decotto dell'alambicco.

Questo residuo bruno vischioso trattato con soluzioni piuttosto concentrate di potassa, mi fornì il *residuo insolubile* (D) biancastro e la soluzione colorata in giallo bruno nè più nè meno che come pel saggio che feci secondo le indicazioni del Landerer. Tale soluzione gialla trattata con acido cloridrico fornì un abbondante *precipitato giallo* (E) che s'imbruniva all'aria assumendo un aspetto resinoso e che dava all'odore qualcosa di aromatico.

Il *decotto bruno* fu trattato con acetato di piombo, ottenni così un abbondantissimo precipitato, filtrai liberai il filtrato dall'eccesso di acetato di piombo per mezzo dell'idrogeno solforato e

per ripetuti trattamenti con etere ottenni un *estratto etereo* (dalla soluzione acetica) (F); poscia resi alcalino il liquido acquoso con della potassa, tornai ad agitare con etere ed ebbi così un altro *estratto etereo* (dalla soluzione alcalina) (G), che come il primo era in pochissima quantità.

Il precipitato ottenuto con l'acetato di piombo, ben lavato, fu messo in sospensione nell'acqua e fu scomposto con l'idrogeno solforato; dopo d'aver filtrato fu svaporata la soluzione e si ottenne così una *sostanza acida bruna estrattiforme* (H).

Riassumendo dunque con tutti questi trattamenti io avea le seguenti sostanze:

1. *Un olio essenziale* (A).
2. *Un sale sodico d'un acido volatile* (B).
3. *Una sostanza bianca giallastra* (C).
4. *Sostanza bianca* (D) insolubile nella potassa, estratta dal frutto.
5. *Precipitato giallo resinoso* (E) avuto dalla soluzione potassica per aggiunta di HCl.
6. *Estratto etereo dalla soluzione acetica* (F).
7. *Estratto etereo dalla soluzione alcalina* (G).
8. *Sostanza acida estrattiforme* (H) avuta dalla decomposizione del sale di Pb.

Oltre di che, come dissi, ebbi a constatare la presenza di una sostanza glucosica nel decotto bruno.

Fra le sostanze suindicate dico fin d'ora che sottoposi a ricerche speciali solo quelle segnate con i numeri 1,3,4,6,7, dacchè le altre (5,8) o per l'esile quantità, o perchè alle prove fatte non diedero dei prodotti che avessero apparenza da invogliare allo studio, furono del tutto trascurate.

Passerò adesso ad esporre mano mano ciò che ho potuto ricavare dall'esame delle sostanze sopraccennate.

OLIO ESSENZIALE

Questo corpo, dopo d'essere stato lavato con acqua molto bene, venne ripetutamente agitato con soluzione di potassa dalla quale per l'aggiunta d'acido cloridrico si ebbe un *precipitato fioccoso* bianco-rossastro d'odore aromatico fenolico; tratterò di quest'ultimo più avanti, e per ora continuo a dire dell'olio essenziale.

Quando dunque fui certo che non cedeva più nulla alla potassa, sospesi tali trattamenti, lo lavai con acqua fino a che que-

st'ultima non dava più reazione alcalina, e poscia lo tenni molti giorni ad essiccare su cloruro di calcio. Lo distillai quindi una prima volta e dopo d'averlo tenuto a ricadere su sodio per altri due giorni feci una seconda distillazione frazionando.

Esso passò quasi intieramente dai 160 ai 190°, ma tranne della porzione bollente a 173° ch'era la massima parte, le altre frazioni erano relativamente in piccola quantità.

Le analisi della porzione bollente a 173° mi diedero i risultati seguenti:

I. Gr.0,1714 di sostanza fornirono gr.0,1825 di H₂O e gr.0,5544 di CO₂.

II. Gr.0,2122 di sostanza fornirono gr.0,2246 di H₂O e gr.0,6862 di CO₂.

III. Gr.0,1911 di sostanza fornirono gr.0,2047 di H₂O e gr.0,6174 di CO₂.

Cioè per 100 parti.

	I.	II.	III.
H=	11,82	11,76	11,90
C =	88,21	88,19	88,11

Questi numeri conducono alla formola C₁₀H₁₆ ch'è quella del *terebentene* e che richiede per 100: 11,76 di H, ed 88,23 di C.

Di questa sostanza determinai la densità a 17° e la trovai = 0,8598; verificai se aveva potere rotatorio e constatai che deviava a sinistra la luce polarizzata di $\alpha = 58$, con che si calcola per la sostanza il potere rotatorio specifico $[\alpha] = -6,74$.

Feci poi agire su di essa l'acido cloridrico gassoso a freddo ed ottenni così i due cloridrati, il liquido ed il solido, dei quali identifichai quest'ultimo ch'è della formola C₁₀H₁₆HCl dal suo punto di fusione situato a 115°. Dopo di ciò si può dire che la porzione bollente a 173° era costituita da *terebentene*.

Sulle altre porzioni feci anche delle ricerche tantopiù che avendo trovato il *timol* (per come vedremo or ora) credevo che ci fosse stata anche la possibilità della presenza del cimene, che sarebbe, quasi direi, il termine di passaggio tra il terebentene ed il timol, ma e dalle altre analisi, e dal potere rotatorio che le diverse porzioni avevano e da ogni carattere ebbi ad accertarmi che tutta era dell'essenza di trementina, più o meno alterata, e ciò è completamente spiegabile essendo per sua propria natura alterabilissima e per l'azione dell'aria, e per l'azione della luce, e per quella del calore. Del resto non dico che non poteva esserci affatto

del cimene, ma sarà stato in sì piccola quantità da sfuggire alle mie osservazioni.

Debbo notare in ultimo che dalla porzione distillata da 180° a 185°, che tenni per molto tempo esposta alla luce, ebbi alcuni bellissimi cristalli aghiformi, incolori, che presentavano la caratteristica di aggrupparsi a stella e che fondevano a 160°, sublimando in parte. Con grande probabilità questo corpo sarebbe quello notato da Sobrero, che chiama *idrato di terebentene ossidato* e di cui dà la formula $C_{10}H_{16}OH_2O$.

Il *precipitato fioccoso* che dissi avere avuto con l'acido cloridrico dalla potassa servita a purificare il terebentene, lo isolai, estraendolo dal liquido che lo teneva in sospensione, con l'etere; e dopo d'aver distillato quest'ultimo ebbi un residuo vischioso un pò bruno dell'odore del timol, che misi in un piccolo palloncino e che distillai; passò quasi tutto dai 220 ai 230°, cioè alla temperatura corrispondente a quella del timol, ma non riesci a farlo cristallizzare.

Fu allora che pensai di prepararne il nitrosoderivato, ed infatti per l'azione del nitrito potassico e dell'acido solforico sopra la soluzione potassica del distillato suddetto, raffreddando nella operazione con pezzetti di ghiaccio ottenni una sostanza gialla fioccosa che filtrata essiccata e cristallizzata dal cloroformio mi fornì degli aghi gialli fusibil a 156° che per insufficienza di materiale non potei analizzare, nè trasformare nel nitroderivato corrispondente.

Il nitroso-timol secondo le indicazioni di R. Schiff (1), fonde a 155-56°.

Per tutti questi dati, malgrado che io non abbia avuto cristallizzato il liquido da cui ottenni il detto nitroso derivato, credo di poter affermare che il corpo che ebbi per le mani fosse stato dell' α *timol* (*timol naturale*)

ESAME DELLA SOSTANZA BIANCA GIALLASTRA (C) ESTRATTA DALLA BUCCIA

Ho detto più avanti del modo di estrazione di questa sostanza, andrò ora ad esporre il processo che seguì nel purificarla e quindi i risultati che ho avuto dallo studio di essa.

Trovai cosa più conveniente di eseguire la sua purificazione

(1) V. *Gazz. Chim. Ital.* t. V, 1875, p. 432.

a mezzo dell'alcool ordinario, giacchè questo la scioglieva a caldo e pel raffreddamento la lasciava rideporre, rimanendo così sciolte nell'alcool le impurezze. Quest'operazione fu eseguita per sei volte consecutive, dopo di che ebbi la sostanza perfettamente bianca. Quando si asciugò del tutto era polverulenta, dell'aspetto d'una farina e vista al microscopio non mostrò alcunchè di cristallizzato.

Era insolubile nell'acqua, solubile in alcool, etere, benzina ec., non aveva proprietà acide nè basiche; non conteneva azoto ed il suo punto di fusione era situato ad 86-87°.

Scaldata in una stortina si vedeva fondere e quindi decomporre pria di distillare mandando odore di sostanze ceroso bruciate

All'analisi fornì i risultati seguenti:

I. Gr. 0,3252 di sostanza diedero gr. 0,9264 di CO_2 e gr. 0,3908 di H_2O .

II. Gr. 0,2434 di sostanza diedero gr. 0,6942 di CO_2 e gr. 0,2940 di H_2O .

Cioè calcolando per 100 abbiamo:

	I	II
C	77,69	77,78
H	13,35	13,37
ed O (per differenza)	8,96	8,85

Questi risultati condurrebbero a formole rappresentanti peso molecolare molto elevato come sarebbero le seguenti:

1. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}_2$ che richiede 77,52 di C e 13,48 di H;
2. $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$ che richiede 77,96 di C e 12,99 di H;
3. $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{O}_3$ che richiede 77,56 di C e 13,30 di H;
4. $\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{O}_4$ che richiede 77,74 di C e 13,23 di H;

tra le quali quest'ultima è quella che si avvicina dippiù ai dati analitici; infatti:

	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{O}_3$	$\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{O}_4$	trovato	
	—	—	—	—	I.	II.
C =	77,52	77,96	77,56	77,74	77,69	77,78
H =	13,48	12,99	13,30	13,23	13,35	13,37

Nè è da meravigliarci che si trattasse di una formola contenente anche 46 atomi di carbonio, giacchè si sa benissimo come a sostanze grasse d'un punto di fusione elevato corrispondano formole di peso molecolare molto grande; ed il punto di fusione della

sostanza da me esaminata, 86-87°, è già abbastanza considerevole rispetto alle diverse cere.

Su questa sostanza ho provato l'azione dell'acido cloridrico in tubi chiusi, scaldando a 150° per sette ore, ma essa non subì in queste condizioni trasformazione alcuna.

Il percloruro di fosforo invece vi agisce, operando pure in tubi chiusi e scaldando per un giorno a 110°, ed origina un cloruro il cui punto di fusione è situato a 72-74° e che contiene il 3,71 di Cl %.

La soluzione acquosa di potassa, a caldo non l'altera e solo potei decomporla mettendola in tubi chiusi con potassa alcoolica e scaldando a 150° per una giornata. In queste condizioni fornisce un sale potassico d'un acido grasso volatile al vapor d'acqua e fusibile verso i 115°, ed una sostanza bianca che non cristallizza, ma si purifica facendola rideporre dall'alcool caldo, untuosa al tatto e che fonde verso i 310° decomponendosi.

Quest'ultima sostanza analizzata mi ha fornito i dati seguenti:

Gr. 0,3492 di sostanza fornirono gr. 0,3790 di H₂O e gr. 0,9148 di CO₂.

D'onde calcolando si ha:

H = 12,05 C = 71,44 ed O (per differenza) = 16,51

La teoria per la formola più semplice C₂₉H₅₈O₅ richiederebbe % 11,93 d'H e 71,60 di C.

Questo corpo col percloruro di fosforo origina alla sua volta un cloruro fusibile a 48-50°, che non ho potuto analizzare per difetto di sostanza.

D'altra parte ossidato con acido nitrico ha originato un acido d'apparenza cristallina che fuse ad 81-82°.

La mancanza del materiale m'impedì di completare lo studio della sostanza (C) e dei derivati di essa.

ESAME DELLA SOSTANZA (D) ESTRATTA DAL FRUTTO ED INSOLUBILE NELLA POTASSA.

Parmi qui conveniente di richiamare l'attenzione del lettore sopra questa sostanza giacchè fu quella che a parer mio in massima parte costituì la pretesa piperina del Landerer; infatti quando io feci le prove sulla sostanza avuta, seguendo le indicazioni del suddetto chimico, ebbi a verificare che essa non era solubile nell'acqua nè a caldo nè a freddo. Ciò posto è esclusa la possibilità

che nel processo che seguii io, cioè distillando col vapor d'acqua le bacche peste, essa avesse potuto sciogliersi e rimanere nel decotto bruno di cui avanti parlai.

Era quindi naturale che sottomettendo, dopo, le bacche che avevano subito la distillazione col vapor d'acqua, all'azione dell'alcool in un apparecchio a spossamento esse dovevano cedere l'istesso corpo che cedevano al Landerer quand'egli faceva pure con l'alcool digerire i frutti dello Schinus per ventiquattr'ore; del resto io sottoposi l'estratto mio alcoolico agli stessi trattamenti, constatai che la sostanza che non si scioglieva nella potassa aveva l'istessa apparenza, gli stessi caratteri, l'istesso punto di fusione che trovai per quella del Landerer, imperciocchè questi nella sua memoria dice solamente che la sua sostanza fonde verso i 100° (?) ed io trovai il punto di fusione della sostanza insolubile nella potassa a 97° . Nè si può giudicare quel *verso i 100°* detto dal Landerer a qual grado preciso debbasi attribuire giacchè se per poco ci mettiamo ad esaminare con vera coscienza le cose, dobbiamo anche ammettere la possibilità che il detto chimico non avesse avuto solamente per le mani la sostanza da me trovata col punto di fusione ai 97° , ma anche a questa mescolata l'altra di cui ho già parlato più avanti, che estrassi dalla buccia del frutto purè per spossamento con alcool e che fuse ad 87° . E ciò perchè il Landerer non ebbe ad operare che sul frutto tale quale proveniva dalla pianta senza avere avuto la cura di sbucciarlo, quale cosa del resto sarebbe stata veramente noiosa.

La sostanza (D) dunque fu da me purificata dall'alcool caldo in presenza di nero animale, ma in queste condizioni non mi cristallizzò mai, solo si presentava al microscopio in ispecie di squame composte da fascetti fibrosi, disposti attorno ad un centro. Disseccata fra carta fuse per come ho avuto occasione di dire a 97° , ma non arrivava a bollire, giacchè si decomponeva quando si scaldava in una piccola storta mandando un odore speciale di cera bruciata e di acroleina. Era solubile in alcool, etere, benzina ecc. e non conteneva azoto. Essa non aveva caratteri acidi nè basici e mostrava una grande resistenza all'azione dell'acido cloridrico concentrato e caldo, come a quella della potassa ancor essa in soluzione acquosa concentrata ed a caldo.

Ecco intanto i dati che mi fornirono le analisi di questo corpo:

I. Gr. 0,2515 di sostanza diedero gr. 0,7246 di CO_2 e gr. 0,3018 di H_2O .

II. Gr. 0,2526 di sostanza diedero gr. 0,7278 di CO_2 e gr. 0,2964.

Che riferiti a 100 danno:

	I	II
C	78,57	78,57
H	13,33	13,03
O (per differenza)	8,10	8,40

Le formole che meglio corrispondono a questi dati sono : $C_{13}OH_{26}$ che richiede per 100 78,78 di C e 13,13 d'H e $C_{25}O_2H_{50}$ che vuole 78,53 di C e 13,08 di H. Quest' ultima veramente risponde meglio ai dati analitici.

La sostanza (D) intanto per lo scaldamento in tubi chiusi con percloruro di fosforo , a 110° per un giorno intero, fornì un cloruro, il quale, purificato per trattamento con alcool caldo , si presentò in isciaglette bianco-giallastre che fondevano assai bene a $75-76^\circ$ e che avevano un leggerissimo odore aromatico.

Di esso feci una determinazione di cloro ed una combustione, che mi diedero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1761 di cloruro fornirono gr. 0,0220 di AgCl e grammi 0,0029 di Ag.

II. Gr. 0,2918 di cloruro fornirono gr. 0,7950 di CO_2 e grammi 0,3316 di H_2O .

D'onde calcolando tutto il Cl rispondente al ClAg ed all' Ag e riducendo al rapporto centesimale si ha.

	C	H	Cl
I	—	—	3,63
II	74,30	12,62	—

La formola $C_{60}H_{119}O_6Cl$ è quella che si accorda meglio a questi dati, giacchè richiede:

74,18 di C ; 12,26 di H e 3,65 di Cl

Debbo fare osservare che con molta probabilità questo cloruro sarebbe identico all'altro avuto dalla sostanza (C), che come dissi avanti fuse dai 72 ai 74° e che conteneva il 3,71 % di cloro.

L'acido cloridrico anch'esso esercita un'azione snlla sostanza (D), quando si scalda in tubi chiusi a 150° per una giornata ; io ho trovato all'apertura del tubo una forte pressione con lo sviluppo di un gas infiammabile , e la sostanza rimasta dentro purificata per ripetuti trattamenti con alcool caldo, d'onde si depone, dopo che fu perfettamente asciutta mi fuse ad 86° .

Ecco intanto i risultati che ebbi da una combustione di essa.

Gr. 0,2284 di sostanza diedero gr. 0,6544 di CO_2 e gr. 0,2742 di H_2O .

Cioè per 100 parti:

$$\text{C} = 77,74 \text{ ed } \text{H} = 13,33$$

Questi dati mi condussero a stabilire il fatto che la sostanza (D) decomponendosi aveva originato l'altra (C) estratta dalla buccia, la quale per come s'è visto avanti fondeva ad $86-87^\circ$ e diede all'analisi una media di;

$$77,73 \text{ di C e di } 13,36 \text{ di H}$$

Una conferma di questa mia convinzione l'ebbi dal fatto che la sostanza suaccennata, avuta scaldando con HCl il corpo (D), messa in tubi chiusi con percloruro di fosforo mi fornì il cloruro fus. a 75° .

La potassa acquosa a caldo non aveva nessuna azione sulla sostanza (D) mentre che la potassa alcoolica la decomponeva come decomponeva l'altra (C) formando un sale potassico d'un acido volatile ed un prodotto grasso fusibile al disopra dei 300° , simile del tutto all'altro ottenuto nella decomposizione della (C).

Qui però non ho avuto tanta sostanza da fare delle analisi

L'azione della potassa alcoolica, pure in tubi chiusi ed a 150° , sulla sostanza ricavata dalla (D) per lo scaldamento con HCl mi fornì pure dei prodotti identici a quelli ricavati dalla (C).

Dopo ciò vedute le relazioni esistenti fra le due sostanze (C) e (D), mi son messo a cercare di raccordare fra loro non solo le formole calcolate, ma anche queste con l'altra datami dai risultati delle analisi del cloruro; e fondandomi sul fatto dello svolgimento del gas infiammabile che si osservava all'apertura del tubo contenente della sostanza (D) ed acido cloridrico, e già stato scaldato, sono arrivato a stabilire le relazioni che qui appresso espongo a cui naturalmente io non intendo attribuire alcun valore, ma che potrebbero forse servire a dare un indirizzo lorquando lo studio di queste sostanze si farà completamente.

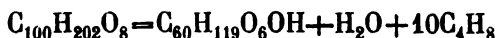
Avevamo noi dunque veduto fra le formole possibili alla sostanza (C) esservene una che nel rapporto centesimale si avvicinava dippiù ai dati ch'io ebbi all'analisi, cioè $\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{O}_4$.

D'altra parte per la sostanza (D) quella che più si avvicina alle analisi è la $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$; e per il cloruro la formola più semplice sarebbe come ho detto avanti la $\text{C}_{80}\text{H}_{119}\text{O}_6\text{Cl}$.

Ora se noi moltiplichiamo per quattro $C_{25}H_{50}O_2$, corrispondente alla (D), che a quanto abbiamo potuto vedere è la più complessa, avremo $C_{100}H_{200}O_8$ e potremo anche fare $C_{100}H_{202}O_8$ che richiederebbe p. % 78,43 di C, e 13,20 di H; numeri che stanno sempre d'accordo con quelli trovati.

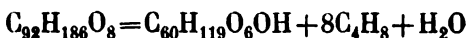
Questa per l'azione dell'acido cloridrico perderebbe $2C_4H_8$ (butilene) e darebbe un corpo della formola $C_{92}H_{186}O_8$ che, come si vede, corrisponde alla formola da noi calcolata per (C), moltiplicata per due. Infatti noi avevamo calcolato $C_{46}H_{94}O_4$, facendo la moltiplicazione avremmo $C_{92}H_{186}O_8$, e siccome possiamo levare due atomi d'idrogeno senza alterare il rapporto centesimale del C e dell'H facciamo $C_{92}H_{186}O_8$. (La $C_{92}H_{186}O_8$ richiede % 77,85 di C e 13,11 d'H).

L'azione del percloruro di fosforo sulla $C_{100}H_{202}O_8$ non farebbe che fare svolgere $10H_8C_4$ levare una molecola d'acqua e sostituire ad un ossidrile il cloro, cioè si avrebbe:



e poi la sostituzione dell'OH nel $C_{60}H_{119}O_6OH$ d'onde il cloruro $C_{60}H_{119}O_6Cl$ rispondente alle mie analisi.

L'azione del percloruro di fosforo sulla (C) si spiegherebbe ugualmente, essendo che (C) da (D) non differirebbe che per $2C_4H_8$, onde l'equazione sarebbe:



e per la sostituzione del Cl all'ossidrile sempre il cloruro della formola $C_{60}H_{119}O_6Cl$.

Queste considerazioni che portano a formole tanto elevate del tipo $C_nH_{2n}O_8$ hanno un certo appoggio sul fatto che le sostanze fondono relativamente ad alte temperature d'onde si desume la complessità molecolare.

Ammessi per poco questi rapporti nella scissione della sostanza (C) con potassa alcoolica, restando ai risultati dell'analisi dell'alcool che si rende libero, che ci condussero alla formola $C_{29}H_{58}O_5$, rimarrebbe d'altra parte un acido della formola più semplice $C_{63}H_{128}O_4$.

ESAME DEGLI ESTRATTI ETEREI (F) E (G)

Questi estratti per come dissi avanti furono ricavati dal decotto bruno rimasto nell'alambicco, già trattato con acetato di

piombo, liberato dal precipitato, e poscia dall'eccesso di reattivo per mezzo dell'idrogeno solforato. Il primo proveniva direttamente dal trattamento con etere della soluzione acetica, ed il secondo dalla soluzione resa alcalina con potassa, pure per estrazione con etere.

L'uno e l'altro questi estratti erano in piccolissima quantità e d'odori speciali.

Li ho messo qui assieme giacchè, a quello che ho potuto constatare il primo conteneva l'acetato d'una base ed il secondo la base libera, infatti trattando con potassa l'estratto acetico (F) ed estraendo poscia con etere si ebbe per evaporazione spontanea dell'etere un piccolo residuo giallo vischioso che aveva tutta l'apparenza e l'odore penetrante dell'altro (G).

Entrambi questi estratti erano amarissimi ed un po' pungenti contenevano azoto ed erano solubilissimi in acqua ed in alcool, meno nell'etere e nel cloroformio. A capo di qualche tempo si ebbero dal secondo (G) alcuni cristalli bianchi aghiformi che asciugati fra carta fusero a 157°. (questa sostanza potrebbe essere la base?).

Le soluzioni acquose di questi estratti iniettate a delle rane, anco quando erano diluitissime si comportavano come sostanze letali, dappoichè pochi minuti dopo l'iniezione le rane perdevano la sensibilità ed a capo di qualche ora morivano.

La *base* contenuta negli estratti (F) e (G) era volatile al vapor d'acqua e raccogliendo il distillato in un palloncino contenente acqua acidulata con HCl, in modo che l'estremità del refrigerante pescasse nell'acqua del palloncino, si aveva la soluzione di un *cloridrato* che evaporato a b. m. forniva una sostanza bianca, infusibile, ma un pò volatile, da cui potei preparare il *cloroplatinato*.

Da una determinazione di Pt di quest'ultimo composto ho rilevato che esso conteneva il 61.22 % di Pt.

Ritornando tosto che sarò al caso su queste ricerche procurerò innanzi tutto di avere in discreta quantità questa *base* per poterla studiare.

Questi risultati avuti fin ora dalle ricerche sul frutto dello *Schinus Mollis* spero di poterli completare appena avrò agio di ritornarvi, ed allora imprenderò anche lo studio delle foglie dello *Schinus*, nonchè della resina (*Mastiche d'America*, *Resina del mollis*, *Aroeide*) e d'una specie di cera che si forma abbondantemente sopra i ramoscelli dell'istesso albero, di cui già ne ho una buona quantità.

In tal modo mi auguro di potere arrivare a dare qualche lume sulla natura delle sostanze che avrò e di stabilire a quali principi si debbano le tante proprietà aggiudicate specialmente al *Balsamo delle missioni*.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Palermo: ottobre del 1883.

Sopra alcune esperienze di corso.

di ANTONIO VALENTINI.

I. Apparecchio per la combustione dei corpi nell'ossigeno.

Si abbia (Fig. 1^a) la bottiglia A, a collo largo e della capacità di circa quattro litri, sul fondo della quale si trova uno strato protettore di sabbia. Alla apertura di questa bottiglia si adatta un sughero, dal cui centro scende perpendicolarmente un'asticella metallica B, la quale termina a forma di disco ricurvo e sostiene una capsula C, con un pezzettino di fosforo o di zolfo. Lateralmente a questo primo foro centrale il sughero ne presenta altri due, attraverso dei quali passano i due tubolini di cristallo D, E, che nel loro interno portano saldati due fili di platino G, K, cogli estremi inferiori ricurvi e distanti fra loro circa un centimetro. Tra gli estremi di questi fili si trova il pezzettino di fosforo o di zolfo, che si vuol bruciare. Finalmente il sughero è attraversato da due altri tubolini, di cui il primo più corto M serve per dare uscita al prodotto di combustione; mentre l'altro più lungo è il tubo adduttore dell'ossigeno, e quindi col suo estremo inferiore affilato lo si fa arrivare fin quasi a contatto col corpo che si vuol bruciare.

Volendo fare agire l'apparecchio, si metteranno in comunicazione i due fili di platino coi reofori del rocchetto Rumkorff e questo a sua volta con un sistema di pile. Basta chiudere allora il circuito e far venire la corrente di ossigeno perchè, scoppiando la scintilla fra gli estremi inferiori dei due fili di platino, il fosforo o lo zolfo si accendano e brucino nella sempre rinnovata atmosfera di ossigeno.

Se invece del fosforo o dello zolfo si vorrà far bruciare il carbone, basterà sospendere all'asticella B un pezzettino fatto al solito a forma di cono tronco, con la base in sopra e l'apice in sotto. Similmente, ove si voglia far bruciare il ferro, se ne sospenderà

alla solita asticina una spirale sottilissima, al cui estremo resti affidato un pezzettino di zolfo fuso. E lo stesso dicasi pel magnesio. In questo caso però agli estremi inferiori dei fili di magnesio sospesi all'asticina metallica s'intreccerà una spirale di ferro col solito pezzettino di zolfo fuso. Ove lo zolfo venisse direttamente sospeso ai fili di magnesio, la temperatura prodotta dalla combustione dello zolfo non sarebbe capace di accendere il metallo. Si noti frattanto, che sia nel caso del carbone come in quello del ferro o del magnesio, il tubo adduttore dell'ossigeno, nel suo estremo inferiore, deve finire ad uncino ricurvo; e ciò perchè la corrente del gas venga diretta al di sotto del corpo che si vuol far bruciare.

II. *Apparecchio, per la preparazione dell'ozono secondo il metodo di Schönbein*

Come si può rilevare dalla (Fig. 2^a), l'apparecchio consta di un palloncino A, in fondo al quale si versa un miscuglio di permanganato di potassa ed acido solforico (Ds. 4,85). Il collo di questo palloncino verso la sua metà porta saldato un tubo di sviluppo B, il quale è piegato ad angolo retto e pesca col suo estremo nel bicchiere C. Finalmente l'apertura del palloncino è chiusa da un tappo di sughero ben paraffinato, pel cui centro passa un tubolino D. Quest'ultimo tubolino, mentre colla sua estremità inferiore scende nell'apparecchio fino ad oltrepassare il livello della saldatura, colla superiore si connette con un piccolo serbatoio E ripieno di biossido di bario, mercè un tubo di caucciù strozzato nel suo mezzo da una pinza metallica.

Perchè agisca l'apparecchio, dopo aver sollevato quasi perpendicolarmente il serbatoio E, si apre poco per volta la pinza, di talchè il biossido di bario, scendendo nell'apparecchio, arriva in contatto col miscuglio di acido solforico e permanganato di potassa. Immediatamente si avvererà la reazione, e l'ozono che immediatamente si sviluppa passando pel tubo di sviluppo B, andrà nel bicchiere C, dove se ne potrà dimostrare la presenza colle opportune reazioni.

III. *Apparecchio per la preparazione del cloro*

Abbiamo (Fig. 3^a) una bottiglia A alla Woulf a tre tubolature B, C, D ciascuna delle quali è chiusa da un tappo di sughero paraffinato e fornito di un foro centrale. Pel sughero della tubola-

tura B passa un tubo di sicurezza E, per quello della tubolatura C ne passa uno di sviluppo F e per quello finalmente della tubolatura D passa un ultimo tubo C, il quale funziona da sifone, e colla sua estremità s'innesta con un tubo di caucciù strozzato nel mezzo da una pinza alla Mohr. Nel fondo della bottiglia si trovano dei frantumi di vetro, e al disopra di questi uno strato di biossido di manganese alquanto spesso. Si situa allora l'apparecchio in un bagno maria il quale si riscalda con fiamma a gas, e nel tempo stesso si chiude la pinza del sifone e si versa dal tubo di sicurezza acido cloridrico fino a sorpassare il livello dell'ossido metallico. Allorquando sta per cessare lo sviluppo del cloro, basterà aprire e chiudere con una pinza il tubo di sviluppo, perchè il liquido interno esca dalla bottiglia. Si mette allora l'apparecchio nelle condizioni primitive, chiudendo cioè il sifone e riaprendo il tubo di sviluppo, si versa altro acido dal tubo di sicurezza, ed in tal modo si continua lo sviluppo del cloro, fino a quasi totale trasformazione del biossido impiegato.

IV. *Apparecchio per le combustioni nel gas cloro*

Si abbia la bottiglia A a collo stretto (Fig. 4^a) e della capacità di circa due litri. L'apertura di questa bottiglia la si chiude con un turacciolo ben paraffinato, al cui centro si adatta il tubo di cristallo B. Vi è poi un altro tubolino E, identico al primo, ma chiuso al suo estremo in modo, che possa contenere il corpo che si vuole bruciare (arsenico o antimonio). Questi due tubolini di cristallo comunicano fra di loro mercè il tubo di caucciù C, strozzato nella parte centrale da una pinza alla Mohr e fortemente legato ai tubolini di vetro. Dopo che si è riempita la bottiglia di gas cloro secco, si solleva più o meno verticalmente il tubolino C e si apre poco per volta la pinza, talchè l'arsenico o l'antimonio si versano nella bottiglia, ove, venendo a contatto col cloro, danno luogo alla combinazione. Mercè tale apparecchio il preparatore o chi per esso non va soggetto a respirare il prodotto di combinazione, che nel caso dell'arsenico è estremamente velenoso.

V. *Apparecchi per la combustione del gas ammoniacale nell'ossigeno*

Come si vede dalla (Fig. 5^a) si ha un manicotto A di cristallo, coll'estremità superiore aperta e coll' inferiore chiusa da un tappo

di sughero. Pel centro di questo tappo passa un tubo adduttore B, il quale, mentre nell'interno del manicotto termina affilato e ripiegato ad uncino, all'esterno è piegato ad angolo retto e si mette in comunicazione, mercè un tubo di caucciù, con un essiccatore, e quest'ultimo con un gassometro ripieno di ossigeno. Dall'altra estremità superiore scende nel manicotto il tubo C, il quale è identico al primo, e comunica mercè un altro tubo di caucciù, con un apparecchio da cui si svolge ammoniacca secca, mediante la decomposizione del cloruro ammonico colla potassa caustica. In tal modo l'ammoniaca si porta nel manicotto, dove la si può accendere, facendo venire la corrente di ossigeno ed avvicinandovi contemporaneamente uno stecchetto colla sua punta ignita.

VI. Si abbia la bottiglia A (Fig. 6^a) della capacità di circa quattro litri e con larga apertura chiusa da un tappo di sughero. Dal centro di questo tappo scende un primo tubo B, il quale, mentre nella sua estremità inferiore è affilato e ricurvo ad uncino, colla superiore, piegata ad angolo retto, comunica, mercè un tubo di caucciù, con un apparecchio da cui si svolge ammoniacca, sempre mediante la decomposizione del cloruro ammonico colla potassa caustica. Lateralmente ed un poco indietro a questo primo tubo ne scendono altri due C, D, i quali nel loro interno portano due fili di rame, ai cui estremi inferiori resta saldata una spirale di platino, la quale scende fin quasi a contatto dell'estremo affilato del tubo B. Finalmente il tappo porta altri due tubi, di cui l'uno E molto corto serve per l'uscita dei prodotti di combustione, e l'altro F molto lungo scende fino al fondo della bottiglia e serve per trasportare una corrente di ossigeno secco nell'interno dell'apparecchio. Mettendo i due fili di rame in comunicazione coi reofori di un sistema di pile alla Bunsen e chiudendo il circuito, la spirale di platino si rende incandescente ed il gas ammoniacca brucia nell'atmosfera di ossigeno.

VII. *Apparecchio per la combustione del gas ammoniacca nel gas cloro*

L'apparecchio è semplicissimo (Fig. 7^a). Consta di una canna di cristallo A lunga circa 80 centimetri, nella quale, come si vede dalla figura, penetra il tiraggio B — C, il quale colla estremità B comunica, mercè un tubo di caucciù, con una sorgente di gas d'illuminazione.

Nella canna inoltre penetra il tubo D chiuso al suo estremo

inferiore da un turacciolo di sughero ben paraffinato, pel quale passano i due tubolini E — F, di questi, il primo comunica con un apparecchio a svolgimento di gas ammoniacca (cloruro ammonico e potassa caustica), ed il secondo con un altro a svolgimento di cloro. Si noti però, che mentre il tubo F sfiora a mala pena la superficie interna del tappo, quello E arriva fino al livello della apertura superiore del tubo D.

Si accende il gas, che si svolge dal tiraggio, e contemporaneamente si fanno venire dai rispettivi tubi il cloro e l'ammoniaca. Avvicinando allora un corpo acceso all'estremo superiore del tubo E, si vedrà il gas ammoniacca bruciare in un'atmosfera di cloro colla solita fiamma bianco-gialletta.

VIII. *Apparecchio per l'ossidazione dell'ammoniaca*

L'apparecchio consta di un pallone A di cristallo (Fig. 8*), il quale contiene una soluzione satura di ammoniaca ed è chiuso alla sua apertura da un tappo di sughero. Per questo tappo passano i tubi B — C, di cui il primo scende fino al fondo del pallone e coll'altra estremità comunica con un gassometro ripieno di ossigeno, mentre il secondo mette in comunicazione il pallone medesimo con una bottiglia alla Woulf a due gole e pressochè ripiena di calce caustica. Dall'altra gola di questa bottiglia parte il tubo F, il quale mercè sughero adatto s'innesta colla canna G, che colla sua estremità inferiore affilata e ripiegata a gomito pesca nel bicchiere H. In mezzo alla parte orizzontale della canna G si mette del nero (o spugna) di platino, che viene fissato in quel punto mercè due pezzi di amianto.

Riscaldata la canna in corrispondenza del nero di platino finchè questo non si sia arroventato, si fa venire dal gassometro una corrente di ossigeno piuttosto lenta. Questo gas, attraversando la soluzione ammoniacale, trasporta seco del gas ammoniacca, e così mescolati si disseccano nella bottiglia alla Woulf e poscia, arrivando in contatto del nero di platino arroventato, si combinano istantaneamente e danno luogo alla formazione dei prodotti ossigenati dell'azoto. Questi si andranno a raccogliere nel bicchiere H, dove si potranno riconoscere colle opportune reazioni.

Istituto chimico della R. Università. — Napoli, aprile 1884.

Azione del gas idrogeno fosforato sul tricloruro di bismuto;

di A. CAVAZZI.

Lo studio di questa reazione mi porse argomento di una breve nota che presentai all' Accademia delle Scienze di Bologna nella sessione ordinaria 27 aprile 1884.

Io preparo la soluzione di bismuto sciogliendo gr. 4 di metalloide in acido nitrico: decompongo il nitrato al calor rosso scuro: sciolgo l'ossido di bismuto in 15 cc. di acido cloridrico fumante, e aggiungo 100 cc. di acqua.

Faccio discendere questa soluzione entro matraccio di vetro pieno di PH_3 della capacità di 600 cc. circa, munito di tubo con bolla e chiavetta sottostante. Con altri 50 cc. di acido cloridrico diluito (5 cc. di HCl fumante e 45 cc. di H_2O) lavo la bolla e il tubo, onde far arrivare entro il matraccio ogni traccia di bismuto. Agito quindi il recipiente durante 20 minuti. Dopo lascio entrare in esso acqua pura *sino a rifiuto* e per piccole porzioni, agitando ciascuna volta all' intento di impedire la precipitazione dell' ossicloruro di bismuto. Un'ora almeno di tempo è necessaria per eseguire tutta l'operazione.

Raccolgo il precipitato sul feltro, lo lavo poche volte con acqua fredda, e lo dissecco nel vuoto in presenza di acido solforico.

Con questo esperimento ho trovato che *la quantità di PH_3 che assorbe il cloruro di bismuto contenente gr. 4 di questo metalloide, corrisponde a quella che richiederebbe il prodursi di un fosfuro composto di un atomo di fosforo e di un atomo di bismuto.*

L' idrogeno fosforato non dà precipitato alcuno se il cloruro di bismuto sia sciolto in acido cloridrico concentrato. Il cambiamento comincia quando la soluzione abbia raggiunto un grado conveniente di diluizione, e la precipitazione del bismuto è *completa* soltanto in presenza di un grande eccesso di acqua, e dopo aver agitato a lungo la soluzione salina coll'idrogeno fosforato.

Il corpo che ho ottenuto è nero in forma di polvere e di pagliette. Un grammo di sostanza essiccata durante 3 giorni nel vuoto contiene:

Cloro	gr. 0,0625
Fosforo	» 0,0963
Bismuto	» 0,8400
	gr. 0,9988

ossia, 210 (peso atomico) di bismuto, 24,07 di fosforo e 15,62 di cloro che non proviene da ossicloruro di bismuto.

La sostanza analizzata non è altro che un prodotto di scom-

posizione, poichè il corpo nero che si forma nel primo periodo della reazione al contatto dell'acqua, anche fredda, si decompone perdendo a poco a poco fosforo e cloro, questo più rapidamente del fosforo. Dopo 24 ore di ebollizione nell'acqua finisce per ridursi in polvere grigia scura di bismuto metallico. Una piccola parte del fosforo si disperde col vapore in forma di idrogeno fosforato, ma la maggior parte resta sciolta nel liquido allo stato principalmente di acido ortofosforico.

Se si fa bollire la polvere nera con soluzione molto concentrata di idrossido di potassio si ricava un miscuglio gassoso formato di poco idrogeno fosforato e di idrogeno libero. L'idrogeno si svolge in seguito alla conversione dell'ipofosfito alcalino in fosfito e del fosfito in fosfato. Il bismuto rimane libero in forma di piccole pagliette dotate di lucentezza metallica.

Questa polvere nera, disseccata prima nel vuoto, scaldata al rosso in corrente di acido carbonico privo di umidità, perde il fosforo che volatilizza e il cloro in forma di cloruro di bismuto. I granuli di bismuto che restano trattengono da 1,2 a 1,3 per 100 di fosforo. Dalla sostanza non si ricava idrogeno, come invece accade quando essa sia stata essiccata soltanto in aria secca, ma non nel vuoto.

Coll'acido solforico a caldo si ha sviluppo di anidride solforosa, formazione di solfato di bismuto e conversione del fosforo in acido ortofosforico.

La polvere nera reagisce violentemente coll'acido nitrico fumante, nel quale si discioglie. Coll'acido alquanto diluito fornisce un precipitato bianco di fosfato di bismuto.

Scaldata all'aria questa polvere si accende a temperatura poco elevata, lasciando dei granelli di bismuto non privi interamente di fosforo.

Ho tentato di far agire l'idrogeno fosforato secco sui vapori di bicloruro di bismuto, ma non sono riuscito a vincere le difficoltà che presenta questa operazione. Posso dire però che l'idrogeno fosforato al contatto del tricloruro di bismuto solido, scaldato a 100°, dà un corpo nero con sviluppo di acido cloridrico. Molto probabilmente questo corpo nero è BiPh.

Riguardo al modo di interpretare la reazione che avviene fra l'idrogeno fosforato e la soluzione cloridrica diluita di cloruro di bismuto, credo che la congettura più probabile che si può trarre dall'esame e dalla discussione dei fatti osservati, è quella di ammettere che il fosforo di bismuto nell'atto di sua formazione contragga unione chimica coll'acido cloridrico, per formare un composto instabile in presenza dell'acqua, e che perde l'idrogeno coll'essiccamento nel vuoto senza perdere ad un tempo il cloro.

**Sulla produzione dell'ossimetilene
nella combustione interna del nitrato d' etile (1)**

nota di LEONARDO PRATESI

Se in un tubo da saggio si riscalda quasi all'ebollizione del nitrato d'etile, e tolta la fiamma vi s'immerge una lamina di platino portata ad incipiente roventezza, si manifesta, naturalmente, una viva ebollizione e sovente i vapori del nitrato si accendono all'orifizio del tubo. Se si spegne la fiamma si osserva che nel liquido ha luogo una reazione con sviluppo di vapori sommamente irritanti, mantenendosi il liquido molto caldo negli strati superiori, sì che la temperatura del vapore supera i 360° , mentre gli strati inferiori sono pressochè a temperatura ordinaria. La reazione continua sino a totale sparizione del liquido.

La stessa reazione ha luogo se, incominciata colla lamina di platino, si toglie questa; solo che cessa allorquando più poco liquido resta nel tubo; col raffreddamento questo liquido deposita piccolissima quantità di una sostanza che al microscopio appare confusamente cristallizzata e che è identica colla sostanza che sarà descritta più in là, cioè coll'ossimetilene.

La lamina di platino non è neppure indispensabile per determinare questa combustione interna del nitrato, poichè è sufficiente per questo di mantenere il nitrato acceso per qualche tempo all'orifizio del tubo e quindi spegnere la fiamma; l'alta temperatura che così si produce negli strati superiori del liquido, è sufficiente per continuare la decomposizione; la lamina però giova per non farla mai cessare.

Per studiare i prodotti di questa decomposizione e per decomporre comodamente quantità relativamente grandi di nitrato d'etile adottai la seguente disposizione.

(1) Noto ch'io chiamo ossimetilene il corpo altrimenti detto triossimetilene, triformaldeide, paraformaldeide, e ciò per le ragioni esposte a pag. 141 di questa Gazzetta (1884).

L'etere nitrico da decomporre si trova in una bottiglia di Mariotte, o in un imbuto, che per mezzo di un tubo che discende quasi verticalmente si congiunge mediante un tubo di gomma elastica alla parte inferiore affilata, ripiegata ed aperta di un grosso tubo da saggio a pareti non troppo sottili. Mediante una pinzetta a vite posta sul tubo di gomma si può regolare facilmente il passaggio del nitrato dalla bottiglia di Mariotte nel tubo da saggio. Introducendo lentamente e ripetutamente nel tubo pieno per circa due terzi di nitrato la lamina di platino quasi rovente, si finisce col determinare nel liquido la reazione sopra indicata; si lascia allora la lamina nel tubo (deve essere abbastanza lunga per sorpassare il livello del liquido) e se ne chiude l'orifizio con un turracchio pel quale passa un corto tubo a sviluppo ripiegato ad angolo acuto in modo da poterlo congiungere con un tubo di maggior diametro al quale segue un refrigerante munito del suo pallone tubulato. Alcune volte collegai quest'ultimo recipiente con una bottiglia vuota, un tubo ad U appendicolato, ben raffreddato, e contenente dei pezzettini di vetro per meglio raffreddare i gas, quindi con due bottiglie, una contenente alcool, l'altra acqua; altre volte collegai il pallone tubulato semplicemente con due bottiglie contenenti acqua.

Regolando convenientemente la pinzetta, la decomposizione procede regolarmente, e nello stesso tubo si possono decomporre 500 gr. d'etere nitrico in tre ore, ma bisogna aver l'avvertenza di fare abbassare lentamente il livello del liquido a misura che si produce un cerchio nero nell'interno del tubo, altrimenti questo si rompe e il nitrato si accende.

Durante questa decomposizione nel mentre distilla un liquido scolorato di odore sommamente irritante, si sviluppano torrenti di gas (fra i quali anidride carbonica e biossido d'azoto) e nel grosso tubo che congiunge col refrigerante il tubo nel quale ha luogo la decomposizione del nitrato, si condensa una sostanza bianca gialliccia, amorfa, che qualche volta lo ostruisce.

Per ora quasi nulla posso dire sulla natura della sostanza amorfa; è azotata, col riscaldamento si decompone senza fondere, insolubile nell'acqua fredda, nell'alcool e nell'etere, decomponibile coll'acqua bollente dando vapori alcalini, lentamente ma completamente solubile nell'acqua a 80°, quasi senza comunicare alla medesima reazione alcalina, solubile negli acidi i quali a caldo ne svolgono odore d'ossimetilene, la soluzione cloridrica quando è diluita si decompone lentamente dando sostanza insolubile nel-

l'acqua; la soluzione cloridrica col cloruro di platino dà precipitato amorfo che facilmente si decompone anche nell'essiccamento a temperatura ordinaria, dando del cloroplatinato ammonico. — Sebbene lo studio di sostanze di questa natura inviti ben poco, tuttavia mi riserbo di continuarlo.

Il liquido condensatosi nel pallone tubulato costituisce circa il 21 % del nitrato decomposto. Sottoposto alla distillazione frazionata il termometro sale abbastanza rapidamente verso i 95°, poi molto lentamente fino a 101-102°, alla quale temperatura resta nel recipiente un liquido bruno che dà dei forti sussulti. Le frazioni sotto 95° bruciano con fiamma azzurrognola, oltre l'odore irritante hanno odore aldeidico, si resinificano colla potassa, riducono il nitrato d'argento ammoniacale. Le frazioni sopra 95° non sono più combustibili, un po' torbide per piccolissima quantità di sostanza bianca a piccoli grumi che resta un po' anche nel tubo del refrigerante; in queste frazioni è quasi sparito l'odore aldeidico, più sensibile l'odore irritante, appena ingialliscono colla potassa, ma riducono pur sempre il nitrato d'argento. Tanto le prime quanto queste ultime frazioni, ma più queste ultime, quando sono addizionate di ammoniaca ed evaporate danno dei cristalli che riconobbi essere di esametilenammina; addizionate d'ammoniaca, nitrato d'argento quindi di acido nitrico da rendere il liquido leggermente acido, danno un precipitato bianco cristallino che ricristallizzato in acqua bollente, ha una composizione che si approssima di molto a quella che presenta il composto che l'esametilenammina forma col nitrato d'argento (1); abbandonate sulla calce o sull'acido solforico all'evaporazione spontanea danno una massa che ha l'aspetto del grasso e che al microscopio appare confusamente cristallizzata, dapprima solubile nell'acqua e nell'alcool caldi ma che col raffreddamento si separa in parte, diventa insolubile in questi solventi se maggiormente disseccata, specialmente a 100°. È un po' solubile nella benzina e nel nitrato d'etile. Purificata con acqua, alcool, etere, presenta tutti gli altri caratteri dell'ossimetilene, infatti oltre al suo odore caratteristico quando si riscalda, si trasforma in esametilenammina coll'ammoniaca, e coll'idrogeno solforato dà la tioformaldeide — Del resto l'analisi di una porzione di questa sostanza essiccata in corrente di anidride carbonica e quindi sublimata diede i seguenti risultati.

(1) Questa Gazzetta, 1883, 437.

Da gr. 0,3532 di sostanza si ebbero gr. 0,5189 d'anidride carbonica e gr. 0,2178 d'acqua; quindi

	Trovato	Calcolato per $(\text{CH}_2\text{O})^n$
C	40,07	40,00
H	6,85	6,67
O	—	53,33
		<hr/>
		100,00

In quanto agli altri prodotti della decomposizione del nitrato, per ora mi limito a dire solo che nel tubo ad U raffreddato, poco liquido si condensa stante il grande sviluppo di gas che trasporta seco grande quantità di sostanze volatili, vi si notavano però facilmente i caratteri dell'aldeide; nelle bottiglie di lavatura dei gas si trova aldeide, ossimetilene e dell'acido cianidrico o almeno composti che col nitrato d'argento ed acido nitrico a caldo danno del cianuro d'argento.

I modi di formazione dell'ossimetilene sono abbastanza numerosi, ma fa difetto un metodo di preparazione che dia un discreto rendimento. Il metodo di Heintz dal glicolato e diglicolato calcico (1), e quello di Hofmann (2) modificato dal Tollens (3) per ossidazione dell'alcool metilico colla spugna di platino, sono quelli indicati come più convenienti. Secondo Tollens il suo metodo è il migliore potendosi ottenere in ossimetilene solido sino al 0,6 % dell'alcool metilico impiegato. Però come lo fa notare l'autore, il rendimento dipende moltissimo dalle condizioni nelle quali si opera e specialmente dalla temperatura alla quale si riscalda l'alcool metilico, ma è dispiacevole che il Tollens non abbia precisato queste condizioni nè la temperatura, per cui chi vuole oggi preparare l'ossimetilene con questo processo è obbligato a ricercare per conto proprio le condizioni più favorevoli, il che non è presto fatto, nè io l'ho potuto fare non avendo a mia disposizione una sufficiente quantità d'alcool metilico; in tentativi fatti con quel pò d'alcool che avevo ottenni pochissimo prodotto.

Mi interessava quindi di vedere se il modo di ottenere l'ossimetilene dal nitrato d'etile poteva preferirsi, sia per la quantità

(1) Annalen d. Ch. u. Pharm. CXXXVI, 22.

(2) Jahresbericht 1867, 388.

(3) Berichte d. deut. chem. Gesell. 1882, 1629; 1883, 917.

del prodotto, sia per la rapidità dell'operazione, ai metodi finora conosciuti. E per renderlo ancor più comodo procedo nel modo seguente.

Il liquido prodottosi nella combustione interna del nitrato d'etile vien distillato entro storta fino a tanto che alcune gocce dell'ultimo distillato evaporate con un eccesso d'ammoniaca su di un vetro d'orologio diano più pochi cristalli d'esametilenammina; s'interrompe allora la distillazione e si ridistilla il distillato nel vuoto continuando fino a tanto che mescolato un po' del liquido residuale della sorta con $\frac{1}{4}$ o $\frac{1}{8}$ del suo volume d'acido solforico concentrato e portato il tutto in un miscuglio frigorifero si raprende in massa abbastanza consistente da poter capovolgere il recipiente senza versar sostanza; si tratta allora egualmente tutto il contenuto della storta e la massa si lava bene con acqua, si sprema, si secca sull'acido solforico e si sublima in tubi chiusi a 160° . Non è però indispensabile il raffreddamento, specialmente se il liquido è più concentrato, basta lasciarlo a se perchè in poche ore si rapprenda in massa che ha l'aspetto delle sugna. Operando così coll'acido solforico si risparmia tutto quel tempo necessario perchè il liquido si evapori spontaneamente e si ha un prodotto più puro.

In media da 100 p. di nitrato d'etile si ottiene 0,8 d'ossimetilene secco. Tuttavia questo p. % non rappresenta tutta la quantità d'ossimetilene che si forma; una porzione infatti rimane nel residuo della prima distillazione del liquido prodottosi nella decomposizione del nitrato; un'altra porzione passa alla distillazione nel vuoto, tanto che se si aggiunge a questi liquidi dell'ammoniaca e si distilla quasi fino a secco si ha per residuo esametilenammina, la quale purificata con alcool rappresenta circa il 0,4 % del nitrato, o se invece di trattare questi liquidi con ammoniaca, si lasciano evaporare spontaneamente sull'acido solforico si può avere ancora una piccola quantità d'ossimetilene; altra porzione, ma ben piccola, resta disciolta nel liquido solforico tanto che da questo diluito si può coll'idrogeno solforato separare della tioformaldeide; ancora una porzione resta disciolta nei liquidi: acqua, alcool, nei quali si fanno passare i gas, ma non si può da tali liquidi separare, sia perchè troppo vi è diluito, sia per l'azione delle altre sostanze che in tali liquidi si trovano; un'altra porzione finalmente sfugge trascinata dalla rapidità della corrente gazzosa.

Il rendimento utile in ossimetilene è dunque molto piccolo,

ma fino a tanto che non si conosca un pò più dettagliatamente il processo di Tollens, mi pare che la preparazione dell'ossimetilene dal nitrato d'etile sia più conveniente del metodo di Heintz poichè la preparazione del nitrato d'etile, specialmente adottando il metodo di Bertoni (1), è di gran lunga più rapida e più semplice del miscuglio di glicolato e diglicolato calcico, che a sua volta bisogna ricavare dall'acido monocloracetico.

Napoli, maggio 1884.

**Acidi benzamossalici e composti affini;
di UGO SCHIFF.**

Molte delle ricerche fatte nell'ultimo decennio intorno agli acidi amidobenzoici stanno sulla base del confronto tra anilina ed acido amidobenzoico, essendo quest'ultimo nient'altro che anilina carbossilata. Nello stesso modo gli acidi acetamidobenzoici $C_2H_5O.NH.C_6H_4.CO_2H$ sono acetanilidi carbossilate e gli acidi polibasici devono in questa maniera dare luogo alla formazione delle relative anilidi o fenilimidi carbossilate, le quali, a seconda dell'acido generatore, saranno ancora acidi meno o polibasici.

Di composti di questo genere si conoscono alcuni derivati amidobenzoici degli acidi ossalico, succinico e ftalico, derivati ottenuti mediante fusione di questi acidi o delle loro anidridi cogli acidi amidobenzoici. Composti che si aggruppano intorno all'acido ftalamidobenzoico sono stati esaminati in questo laboratorio dal Dott. A. Piutti (2). Erano state principiate anche delle ricerche intorno agli acidi ossalamidobenzoico e malonamidobenzoico, servendosi degli eteri ossalico e malonico come generatori, che si prestano assai meglio alle relative reazioni che non gli acidi liberi, massime quando si tratta della preparazione dei derivati azotati che in questo frattempo hanno acquistata una particolare importanza.

Risulta dalle ricerche di Kretschy (3) che l'acido che prende

(1) Questa Gazzetta 1876, 406. È quello che io adoperai, però trovai più comodo di impiegare una quantità di nitrato d'urea maggiore, cambiando liquidi tutte le volte.

(2) *Gazz. chim.* XIII, p. 329.

(3) *Monatshefte* 1884, p. 28.

nascimento nell'ossidazione dell'acido chinurenico non è nient'altro di acido ortobenzamossalico. Lo stesso acido si forma pure dal carbostirile (Friedländer e Ostermeyer), dalla acetotetraidrochinolina (L. Hoffmann e König), e dall'etere indossilico (A. Baeyer), e probabilmente lo stesso acido si troverà ancora nelle ossidazioni di altri composti affini a quelli ora citati.

Allo scopo di preparare dei termini di confronto per ulteriori ricerche, si voleva dunque un metodo semplice, adatto a fornire dei composti i quali nelle singole loro parti si prestano facilmente a nuove trasformazioni, massime all'introduzione di svariati gruppi azotati. Queste ricerche, incominciate sul principio del 1883, hanno poi dovuto subire una lunga interruzione in seguito alla ricostruzione di questo laboratorio e per ora non posso presentare che alcune parti dei risultati. Le ricerche medesime sono state riprese soltanto da poche settimane.

Una soluzione di acido amidobenzoico (1,3) nell'etere ossalico allungato del proprio volume di alcool, viene fatta bollire a ricadere per poche ore. Col raffreddamento il liquido si rappiglia in massa cristallina, la quale, cristallizzata dall'alcool, depone degli aghi incolori e splendenti. Il composto puro non dà più la reazione rossa col furfurolo, dovuta al gruppo NH_2 libero. È dunque questo gruppo che ha servito alla concatenazione e la formola $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$, quale essa risulta dall'analisi, deve essere interpretata colla costituzione dell'

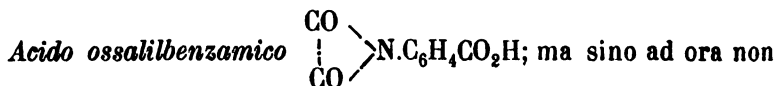


Fonde a 225° e spesso volte si solidifica di bel nuovo anche prima della fusione completa ed in ogni caso si rappiglia completamente con qualche grado di soprascaldamento. Nasce una sostanza giallastra, indistintamente cristallina, infusibile, quasi insolubile nell'alcool bollente, inalteratamente solubile nell'acido solforico concentrato, dalla quale soluzione viene separata mediante aggiunta di acqua. Nello stesso tempo distilla una piccola quantità di un liquido di odore aggradevole, che facilmente viene riconosciuto come etere ossalico mediante la pronta sua trasformazione in ossamide. L'analisi del nuovo composto conduce alla formola dell'



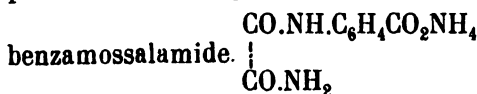
Esso si scioglie facilmente nelle soluzioni degli alcali caustici e terrosi, formando dei sali molto solubili. Con i metalli pesanti dà dei sali poco solubili. — Lo stesso acido si forma anche in piccola quantità mediante l'ebollizione prolungata di una soluzione piuttosto concentrata di acido amidobenzoico nell'etere ossalico, ed in questo caso si presenta in forma di una polvere finissima e bianchissima.

Nel soprascaldamento dell'etere benzamossalico dovrebbe anche formarsi il vero



ho potuto trovare le condizioni in cui l'etere perde una molecola d'alcool per trasformarsi nel composto suddetto.

L'etere benzamossalico, essendo ancora un acido monobasico, si combina facilmente coll'ammoniaca. Se la soluzione si scalda coll'ammoniaca alcoolica in tubo chiuso, allora nascono parecchi prodotti di decomposizione e tra essi anche il sale ammonico della



Per avere quest'ultimo corpo solo, si scioglie l'etere benzamossalico in circa 20 parti di alcool, si aggiunge ammoniaca e si scalda per 10 minuti a 50-55°. Il sale ammonico dell'amide si depone a poco a poco in piccoli cristalli bianchi, molto solubili nell'acqua. La soluzione acquosa resa acida coll'acido cloridrico depone subito una polvere cristallina bianca di



Essa si forma anche dal suo sale ammonico, il quale perde una molecola d'ammoniaca quando viene scaldato a 110-120°.

La benzamossalamide è insolubile nell'acqua, assai poco solubile nell'alcool bollente che la depone in piccoli cristalli. Forma dei sali molto solubili cogli alcali caustici. Il sale baritico cristallizza in mammelloni.

La *benzamossalamide* si depone subito in scagliette risplendenti incolori, quando l'etere benzamossalico viene scaldato coll'anilina. In essa il carattere di acido (per la parte benzoica) è meno pronunziato che non nell'amide. Si può ottenere altri composti simili colla benzidina e colla piperidina ed anche questi com-

posti sono cristallini ed incolori. Tutte queste amidi sono infusibili o fondono ad alta temperatura con decomposizione, così p. e. l'anilide a 300—305°.

Per i composti ora accennati, amidi dalla parte ossalica ed acidi dalla parte benzoica, esiste una serie di composti isomerici, amidi dalla parte benzoica, ed acidi dalla parte ossalica. Il primo termine di questa serie isomerica si prepara convenientemente facendo bollire l'etere ossalico con una soluzione alcoolica alquanto concentrata di meta-amidobenzamide. In questa reazione si separa nel tempo stesso una piccola quantità di una polvere bianca appena cristallina, infusibile, che nell'analisi dava i valori richiesti dalla



Essa è assai poco solubile nei soliti solventi anche a bollire e non si scioglie neppure nell'ammoniaca.

Il liquido alcoolico separato da questa diamide abbandona coll'evaporazione una massa bene cristallina, la quale più volte cristallizzata dall'alcool si presenta in aggregati sferici di aghi incolori, fusibili a 191°,5.

L'analisi li dimostra essere



Esso cristallizza molto bene anche dall'acqua e si presta naturalmente a tutte le reazioni sopra descritte dell'etere benzamossalico. Scaldato per se solo dà etere ossalico e l'ossalildibenzamdiamide descritta precedentemente.

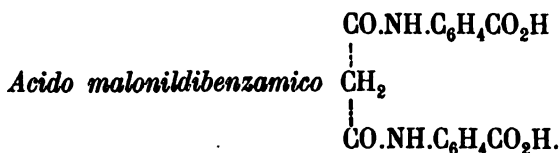
Molto meglio si ottiene lo stesso composto, fondendo l'etere con un piccolo eccesso di amidobenzamide. Coll'ammoniaca alcoolica e coll'anilina nascono direttamente l'amide e l'anilide corrispondenti ecc.

Per una terza serie di questi composti, anilidi dalla parte benzoica ed acidi dalla parte ossalica, non ho sino ad ora che la reazione qualitativa dell'etere ossalico sull'amido-benzanilide $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$, la quale conduce anch'essa a composti cristallizzati.

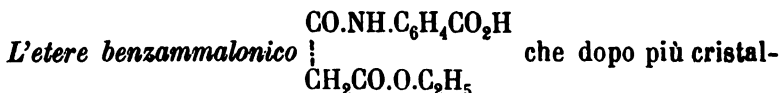
L'acido *amidosalicilico* (1,2,5) dà parimente nell'ebollizione coll'etere ossalico un etere bene cristallizzato di un acido salici-

lamossalico, che probabilmente si presterà a delle trasformazioni simili a quelle accennate per l'etere benzamossalico.

Di tutti questi composti si possono derivare due serie di omologie, se si adopra o un acido omologo all'amidobenzoico o un acido superiore della serie ossalica. — Difatti se una soluzione alcoolica concentrata di acido amidobenzoico viene fatta bollire per un giorno con un eccesso di etere malonico, allora si depone una polvere cristallina bianca, la cui analisi conduce alla composizione dell'



Il liquido alcoolico rinchiude



lizzazioni viene ottenuto in forma di lunghi ag'ii incolori di uno splendore argenteo, fusibili a 172-173°. Alla medesima temperatura la massa fusa perde etere malonico e si rappiglia in una massa bianca del composto precedente.

I fenomeni che si osservano nella fusione di questo composto e di quello ossalico corrispondente sono quasi esattamente quelli descritti da Kretschy (l. c. pag. 26) per la fusione dell'acido orto-benzam-ossalico. Kretschy crede non potere dare una spiegazione di questo fenomeno singolare, ma esso deve certamente essere spiegato con una trasformazione analoga a quella osservata per gli eteri sopradescritti.

L'etere benzammalonico si comporta coll'anilina, colla piperidina e coll'ammoniaca come è stato accennato per l'etere benzamossalico. Anche un composto amidato nella parte benzoica può essere facilmente ottenuto mediante l'amidobenzamide.

Di altri omologhi della serie ossalica sono stati esaminati gli eteri degli acidi succinico e sebacoico. Con questi eteri il Dottor G. Pellizzari ha ottenute delle serie di composti analoghi a quelli ossalici e malonici ed a suo tempo egli esporrà più dettagliatamente i risultati delle sue ricerche.

Riguardo ad omologhi dalla parte benzoica non ho sino ad ora alla mia disposizione che qualche saggio qualitativo fatto coll'acido amidocuminico, il quale sembra agire sull'etere ossalico nello stesso modo quanto l'acido amidobenzoico.

Gli acidi amidati della serie grassa agiscono sull'etere ossalico con maggiore difficoltà e la reazione si compie in modo meno semplice. — L'alanina si scioglie lentamente nell'etere ossalico bollente, ma finisce per sciogliersi in discreta quantità. Col raffreddamento si ha un liquido sciropposo giallognolo, che dopo qualche giorno si riempie di cristalli incolori. L'acqua scioglie facilmente la parte liquida ed i cristalli, più volte cristallizzati dall'acqua bollente, si depongono in forma di lunghi aghi setacei, che fondono tra 135 e 138° e sembrano parzialmente decomorsi nella fusione. Hanno reazione neutra e nella decomposizione a caldo colla potassa o coll'acido cloridrico concentrato non danno più alanina, ma etilamina. Fu ancora verificato che durante l'azione dell'alanina sull'etere ossalico si sviluppa lentamente dell'acido carbonico. L'analisi di questo composto condusse ai valori.

49,9 % C; 7,0 % H; e 10,2 % N

Ma sino ad ora non ho i dati necessari per pronunziarmi intorno alla costituzione di questa sostanza. La composizione sta vicina a quella dell'etere etilossamico, ma le proprietà sono essenzialmente differenti, come pure differisce dalla etilossamide e da altri composti etilossalici, coi quali il nuovo composto è stato ripetutamente confrontato. Quest'ultimo si mostra assai più resistente verso i reattivi anche energici e potrebbe benissimo darsi che vi sia ancora qualche residuo amidopropionico.

La parte liquida del prodotto dell'azione dell'alanina sull'etere ossalico si dissecca in una massa vetrosa incolore, facilmente solubile nell'acqua e nell'alcool, ma che si depone sempre sotto la medesima forma. È un acido abbastanza energico, che decompone i carbonati, e forma dei sali solubili nell'acqua. L'analisi del sale baritico non condusse sino ad ora a risultati soddisfacenti. Sembra trattarsi di una mescolanza di più acidi ossalamidopropionici, siccome si forma acido ossalico ed alanina nello sdoppiamento coll'acido cloridrico.

Con ancora maggiore difficoltà agiscono sull'etere ossalico gli acidi amidati superiori della serie grassa. Per sciogliere un grammo di leucina mi si voleva 10 a 12 ore d'ebollizione ed il prodotto non conduce che assai difficilmente ad una sostanza bene caratterizzata. L'acido aspartico, anche dopo molti giorni d'ebollizione coll'etere ossalico, non dava composti cristallizzabili, nè dava luogo ad eliminazione di acido carbonico. Il prodotto della reazione non sembra essere altro che anidridi poliaspartiche.

Firenze. Istituto di studj superiori.

**Analisi dell'acqua minerale di Acquarossa
nel Canton Ticino:**

di G. BERTONI (1)

Le fonti d'Acquarossa trovansi ad un'ora da Biasca sulla strada del Lukmanier Pass, sono assai abbondanti ed hanno la temperatura di 25° C. Ve ne ha pure di fredde (18° C.). L'acqua ha il peso specifico: gr. 1,00255.

La materia ocracea sospesa: gr. 0,0065 in 10000 parti d'acqua.

Risultati dell'analisi quantitativa calcolati col metodo di Bunsen (Zeitschrift di Fresenius 1871):

In 10 chilogr. d'acqua si trovano:

Bicarbonato ferroso	gr.	0,3469
» manganoso	«	0,0193
» di calcio	»	6,5967
Arseniato di calcio	»	0,0024
Borato di magnesio	»	0,0254
Solfato di calcio	»	11,5172
» di potassio	»	0,4179
» di sodio	»	0,8840
» di magnesio	»	5,0805
Cloruro di litio	»	0,0467
» di magnesio	»	0,0165
Allumina	»	0,0485
Silice	»	0,3518
Acido carbonico libero	»	3,7828
Azoto	»	0,1418
Ossigeno	»	0,0233

Totale delle sostanze disciolte in 10 chil. d'acqua gr. 29,3017.

(1) Per i dettagli e la descrizione di questa stazione alpina, vedasi la comunicazione del prof. G. Bertoni presentata dal prof. G. Körner M. E. e letta al R. Istituto Lombardo nell'adunanza del 3 aprile 1884. — Inoltre la monografia di G. e Mosé Bertoni: Les eaux minérales de Acquarossa — Tip. C. Colombi — Bellinzona 1884.

Inoltre tracce di acido nitrico e fosforico, d'ammoniaca e stronziana (riconosciuta allo spettroscopio), e quantità notevoli di sostanze organiche di natura chimica non caratterizzabile.

Merita d'essere qui accennato che il sedimento ocraceo depositato dalle sorgenti minerali di *Acquarossa*, è ricchissimo d'arsenico e sotto questo riguardo è molto, ma molto superiore al celebre sedimento delle acque di Levico, cosicchè anche questo deposito convenientemente coltivato potrà venir utilizzato con profitto e come fango impiegato nella dermatoterapia.

Sto appunto completando l'analisi di questo sedimento e spero presto di rendere noti i risultati delle mie ricerche.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pavia: febbrajo 1884.

**Sui cloruri di orto- e metanitrobenzile ;
di M. ABELLI**

In uno degli ultimi fascicoli del *Bulletin de la Société chimique* (1) trovasi una memoria di E. Nölting sul cloruro di benzile nitrato. Come è noto nitrando il cloruro di benzile si forma un prodotto solido che è il cloruro di paranitrobenzile e una parte liquida. L'a. ossidando con permanganato potassico la parte liquida ottenne gli acidi orto- e paranitrobenzoico, e poco o niente d'acido metanitrobenzoico, quindi conchiude che quel prodotto liquido contiene cloruro di para- e ortonitrobenzile e probabilmente anche un pò di cloruro di metanitrobenzile.

Io faccio osservare che fin dal dicembre 1882 (2) dimostrai la presenza dei cloruri di ortonitrobenzile e metanitrobenzile nell'olio che si forma nitrando il cloruro di benzile. Anzi, nelle condizioni nelle quali operai la nitratura, si forma una quantità rilevante del metaderivato.

Anche Kumpf in un recente fascicolo dei *Berichte* (3) pubblica un lavoro sullo stesso argomento. Egli dice che la parte liquida contiene cloruro di ortonitrobenzile ed aggiunge anzi che

(1) Tom. XLI p. 502.

(2) *Gazzetta Chimica Italiana* vol. XIII p. 97.

(3) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*—VII — pag. 1073.

per successive nitrazioni di questa parte oleosa si separa una sostanza solida cristallizzata in romboedri e identica al cloruro di ortonitrobenzile ottenuto da Gabriel e Borgmam (1) per l'azione del percloruro di fosforo sull'alcool ortonitrobenzilico. Come ho sopra accennato già sin dal 1882 avevo scoperto la presenza non solo del cloruro di ortonitrobenzile, ma del metaderivato nella parte liquida in discorso, e in quella occasione avevo già nitrato ripetutamente questa parte oleosa senza osservare la separazione di cristalli dell'ortocomposto. Ora dopo la lettura del lavoro di Kumpf credetti opportuno ripetere l'esperienza. Feci all'uopo gocciolare questo liquido in 4 pesi di acido nitrico (dens. 1,51), raffreddato, e versai poi la soluzione in acqua fredda; l'olio precipitosi venne separato, lavato con acqua, poi asciugato nel vuoto su acido solforico e quindi nuovamente sottoposto a nitratura nelle stesse condizioni.

Malgrado che questa operazione sia stata ripetuta sei volte, non vidi separarsi cristalli di cloruro di ortonitrobenzile, nemmeno dopo prolungato riposo.

Come si vede ai signori Nölting e Kumpf era sfuggita, come spesso succede, la mia memoria pubblicata nella Gazzetta chimica italiana.

Torino -- Laboratorio di Chimica Generale: giugno 1884.

**Costituzione dell'acido monobromanisico
e sopra un nuovo acido nitrobromanisico ed amidoanisico;**

di L. BALBIANO.

Nella nota « Sulla costituzione dell'acido bibromoanisico » (2) accennavo alla ricerca intrapresa per stabilire sperimentalmente la posizione dell'atomo di bromo nella molecola dell'acido monobromoanisico, mediante l'azione dell'acido nitrico su detto composto, e scrivevo che questa reazione, fatta allora qualitativamente, mi pareva assai complessa, formandosi diversi composti. Ho continuato lo studio della medesima, ed oltre di stabilire esattamente

(1) Berichte der deutsch. chem. Gesel. XVI p. 2064.

(2) Rivista chim. med. e farm. T 1.—Gazz. Chim. XIV, p. 9.

la costituzione dell'acido bromurato, sono stato abbastanza fortunato di preparare un nuovo acido nitrobromanisico, che trasformi in acido amidoanisico. Quest'ultimo differenzia da quello ordinario di Zinin. Questi due acidi mi permetteranno di passare ad un acido bibromoanisico, isomero dell'ordinario, ed all'acido monobromoanisico che descrissi tre anni fa, (1) isomero con quello che mi occupa attualmente.

Azione dell'acido nitrico fumante sull'acido bromoanisico.

Dinitrobromoanisolo. Si aggiunge, in quattro o cinque volte e agitando, gr. 5 di acido monobromanisico in polvere a 20 cc. d'acido nitrico fumante (D. 1,25); si sviluppa anidride carbonica e la massa si riscalda sciogliendosi completamente l'acido bromurato. Non s'impedisce il riscaldamento e cessato lo sviluppo gassoso si versa il liquido, colorato in rosso di dicromato potassico, in una gran quantità d'acqua fredda. Si filtra la materia bianco-giallognola che si precipita e senza lavarla si tratta con una soluzione di carbonato ammonico a freddo. Rimane una porzione indisciolta, che nelle diverse preparazioni fatte ammonta al 50 % dell'acido bromurato adoperato.

Questo residuo ben lavato con acqua e disseccato sull'acido solforico nel vuoto, si scioglie a freddo in una mescolanza di un vol. di alcole e due vol. di etere e si abbandona la soluzione all'evaporazione spontanea. Cristallizza una sostanza in bei prismi leggermente gialli che lavati con poco alcol freddo si fanno ripetutamente cristallizzare dalla mescolanza etereoalcolica fino a costanza del punto di fusione.

All'analisi diede il seguente risultato:

Sostanza dissec. nel vuoto, su H_2SO_4	
1°	gr. 0,2248
	$\left\{ \begin{array}{l} CO_2 \text{ gr. } 0,2527 \\ H_2O \text{ gr. } 0,0393 \end{array} \right.$
2°	gr. 0,2697
	$\left\{ \begin{array}{l} CO_2 \text{ gr. } 0,3025 \\ H_2O \text{ gr. } 0,0506 \end{array} \right.$
3°	gr. 0,1296; cc. 4,6 soluz. norm. d'argento; Br=0,0368.
4°	gr. 0,2938; azoto $V_{+17}^{765,8} = \text{cc. } 25,5 \text{ ossia } V_0^{760} 24,02.$

(1) *Gazzetta Chim.* T. XI. p. 410.

Composizione centesimale:

	I	II	III	IV
C =	30,71	30,58	—	—
H =	1,94	2,07	—	—
Br =	—	—	28,39	—
N =	—	—	—	10,27

La teoria per un dinitrobromoanisolo $C_7H_5BrN_2O_5$ richiede:

C = 30,32; H = 1,80; Br = 28,88; N = 10,10

Il dinitrobromoanisolo cristallizza in bei prismi distinti, duri, leggermente gialli, è fusibile a 47° - 48° , solubile nell'alcool e nell'etere a freddo, di più a caldo, insolubile nell'acqua.

Dinitrobromofenolo $C_6H_2(NO_2)_2BrOH$

Si ottiene dal dinitrobromoanisolo per ebollizione prolungata con una soluzione acquosa saturata a freddo di carbonato sodico. Si sospende l'ebollizione quando tutto l'anisolo è sciolto; col raffreddamento la soluzione gialla si rappiglia in una massa di fini aghi gialli splendenti del sale sodico del dinitrobromofenolo. Si filtra alla pompa e si lavano i cristalli con poca acqua fredda, quindi si cristallizzano un paio di volte dall'acqua bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

Sostanza asciugata fra carta

1°	gr. 0,351	{	H ₂ O perduta a 140° gr. 0,0316	
			Na Cl	gr. 0,0658
2°	gr. 0,2618	{	H ₂ O	gr. 0,022
			Na Cl	gr. 0,0488

Composizione centesimale:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_2(NO_2)_2BrONa + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I	II
H ₂ O	9	8,40
Na	8,09	7,99
		sale anidro
		8,65
		8,07

Questo sale è poco solubile nell'acqua fredda, molto nell'acqua calda e cristallizza in begli aghi giallo d'oro splendenti; riscaldato su lamina di platino deflagra come i picrati.

La soluzione del sale sodico decomposta con acido solforico diluito precipita il fenolo libero, che estratto con etere viene ricristallizzato da una mescolanza di 1 vol. di alcole e 2 vol di etere.

All'analisi diede il seguente risultato.

Sostanza dissecata nel vuoto su H_2SO_4

1°	gr. 0,5971	$\left. \begin{array}{l} CO_2 \\ H_2O \end{array} \right\}$	gr. 0,306
2°	gr. 0,2198 richiesero cc. 8,25 sol. nor. Ag. corr. a		gr. 0,066
	Bromo,		
3°	gr. 0,3689	$V_{15}^{768,9} = \text{cc. } 34,05 \text{ di azoto}$	$V_0^{76} = 32,3.$

Composizione centesimale

	Trovato	Teoria per $C_6H_2Br(NO_2)_2OH.$
C =	28,07	27,37
H =	1,35	1,14
Br =	30,02	30,02
N =	10,99	10,64

Il dinitrobromofenolo cristallizza dalla mescolanza alcol eterea in bei cristalli giallo zolfo, pochissimo solubili nell'acqua fredda, un po' più nell'acqua calda e la soluzione è intensamente colorata in giallo; fonde a 118° .

Dinitrobromofenato di bario $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Ba.4H_2O$

Preparato sciogliendo il dinitrobromofenolo in idrato baritico ed eliminando l'eccesso di idrato con anidride carbonica a caldo. La soluzione calda filtrata col raffreddamento deposita il sale cristallizzato in laminette giallo rosse come dicromato potassico di splendore vitreo, poco solubili nell'acqua fredda. Il sale anidro è colorato in rosso come ioduro mercurico, e riscaldato su lamina di platino deflagra.

Analisi

Sostanza asciugata all'aria

1° gr. 0,5276; H_2O perduta a 130° gr. 0,0535

Sale secco

2° gr. 0,4278; $BaSO_4$ gr. 0.1482.

Composizione centesimale

	Trovato	Calcolato per $4H_2O$
H_2O	10,14	9,82
	—	per sale amido
Ba	20,38	20,72

Dinitrobromofenato calcico $[C_6H_2(NO_2)_2BrO_2]_2Ca7H_2O$

Preparato nello stesso modo del sale baritico.

Cristallizza dall'acqua in piccole laminette giallo d'oro poco solubile a freddo, più solubile a caldo; riscaldato su lamina di platino o disseccato sull'acido solforico diventa rosso. A temperatura elevata diflagra.

Analisi

gr. 0,3715 di sale asciugato all'aria	$\left\{ \begin{array}{l} H_2O \text{ perduta a } 140^\circ: \text{ gr. } 0.066 \\ CaSO_4 \end{array} \right.$	gr. 0,0700

Composizione centesimale:

	Trovato	Calcolato per 7 H ₂ O
H ₂ O	18,03	18,26
		• pel sale secco
Ca	6,76	7,09

Bromonitroanisolo $C_6H_3NO_2BrOCH_3$

Il dinitrobromoisolo ora descritto è il componente principale, ma non unico, della sostanza insolubile nel carbonato ammonico. Dalle acque madri alcooliche dell'anisolo evaporate ed il residuo cristallizzato frazionatamente si ottengono degli aghi bianchi giallognoli che però non presentano un punto di fusione costante. Le diverse frazioni di aspetto differente del dinitrobromoisolo fondono a temperature sempre più elevate ($43^\circ - 78^\circ$) e l'ultima porzione presenta un'aspetto butirroso per un pò di sostanza oleosa che contiene. Per cristallizzazione non si riesce a separare la nuova sostanza dal dinitrobromoisolo: perciò riunite tutte le frazioni, compresa l'ultima dopo averla spremuta fra carta, si fecero bollire per un giorno con una soluzione satura a freddo di carbonato sodico, onde decomporre il binitrobromoisolo e quindi il prodotto della reazione distillato in una forte corrente di vapore. Distilla col vapore una sostanza bianca formata da più aghetti, che cristallizzata due volte dall'alcool presenta il punto di fusione costante a 105°

All'analisi diede il seguente risultato.

Sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico.

1°	gr. 0,1729	$\left\{ \begin{array}{l} CO_2 \\ H_2O \end{array} \right.$	gr. 0,2303
2°	gr. 0,1024 richiesero cc. 44 di sol. nor. di Ag. corr. a gr. 0,0352 di Br.		gr. 0,0433

3° gr. 0,2233 ; azoto $V_{15}^{768,2} = \text{cc. } 11,7$ ossia $V_0^{76} = \text{cc. } 11,1$

Composizione centesimale.

	Trovato	Teoria per $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{BrOCH}_3$
C =	36,32	C = 36,20
H =	2,77	H = 2,58
Br =	34,21	Br = 34,48
N =	6,24	N = 6,03

Le proprietà fisiche di questo nitrobromoanisolo coincidono con quelle dell'anisolo preparato l'anno passato da W. Staedel (1). Difatti cristallizza in fini aghi bianchi simili all'amianto, poco solubile nell'alcool freddo, solubile nell'alcool e nell'etere bollenti. Fonde a 105. (Staedel trova 106°).

La quantità di questo composto ammonta all'incirca al 2 1/2 o 3 % dell'acido bromurato impiegato.

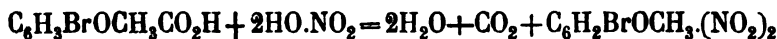
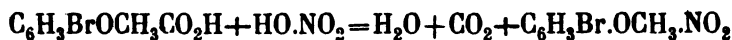
Le acque sodiche dalle quali è stato separato il nitrobromoanisolo contengono il dinitrobromoanisato sodico, che per controprova si ottenne cristallizzato, ed è stato analizzato.

Gr. 0,233 di sale seccato a 130° diedero gr. 0,048 di NaCl. ossia in 100 p.

	Trovato	calcolato
Na	8,06	8,07

Il fenolo ricavato da questo sale e dalle sue acque madri fonde a 118°.

L'acido nitrico reagisce quindi sull'acido bromanisico formando un dimononitro ed un dinitrobromoanisolo, reazioni che posso rappresentare colle equazioni



Il dinitrobromofenolo che si ottiene coll'ebollizione con soluzione di carbonato sodico dal corrispondente anisolo è identico a quello ottenuto da Laurent (2) nel 1841.

(1) Ann. der chem. T 217 p. 55.

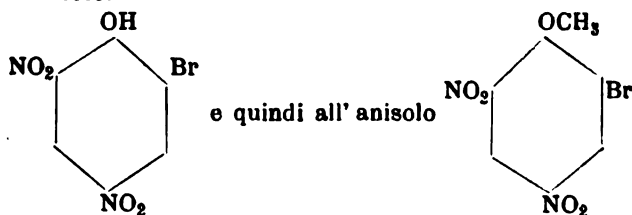
(2) Armstrong. Beilstein. Handb. Org. chem. p. 1024.

L'identità riesce evidente dal confronto delle proprietà fisiche e chimiche

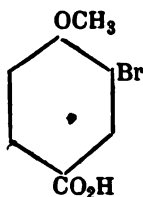
	Dinitrobromofenolo di Laurent.	Dinitrobromofenolo dall'ac. bromanisico
Punto di fusione	118,22	118 ²
Sale di bario	cristallizza con 4H ₂ O; lamelle	cristallizza con 4 H ₂ O
Sale di calcio	giallo d'oro con 7 mol. di acqua di cristallizza- zione (1): anidro è colora- to in rosso.	lamelle giallo d'oro con 7 H ₂ O: anidro è colorato in rosso

Il Prof. Koerner (2) ha dimostrato che il fenolo di Laurent è identico a quello che risulta quando si trasformi successivamente il nitrofenolo 1. 2. in amidofenolo, nel diazocomposto, in perbromuro e finalmente nel bromofenolo e si nitri mediante miscela di acido nitrico monoidrato e di acido acetico glaciale. Identico inoltre con quello che si forma nitrando il bromofenolo che risulta dalla decomposizione della bromodiazobenzina ottenuta dalla bromanilina 1. 2.

Tutti questi fatti concordano nell'assegnare all'atomo di bromo la posizione orto (1.2.) rispetto all'ossidrile. Il derivare poi dall'acido anisico e la facile saponificazione del dinitrobromoanisolo sono nuovi fatti che confermano la formola data dal Koerner al dinitrobromofenolo.



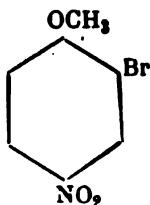
La conclusione logica che deriva dalla trasformazione dell'acido bromanisico nel dinitrobromoanisolo è che in tutti e due i composti l'atomo di bromo occupi la posizione orto (1,2) rispetto all'ossimetile; fatto espresso dalla formola.



(1) Armstrong. Beilstein. Handb. Org. chem. p. 1024.

(2) *Gazzetta Chim.* T. IV pag. 394.

Alla stessa conclusione si perviene considerando il nitrobromoa-
nisolo, identico a quello di Staedel, ottenuto dal nitrobromofenolo
di Brunck. Siccome per nitratura questo fenolo si trasforma nel
dinitrobromofenolo di Laurent, il bromo e l'ossidrile devono essere
in posizione orto fra di loro. Derivando dall'acido anisico il gruppo
 NO_2 deve occupare la posizione para 1. 4. rispetto all'ossimetile e
la formola:



spiega inoltre la sua indifferenza col carbonato sodico, essendo
solo gli ortonitroderivati che si saponificano facilmente.

Acido bromonitroanisico $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{Br}.\text{OCH}_3.\text{CO}_2\text{H}$.

La soluzione nel carbonato ammonico coll'aggiunta di acido
solforico diluito precipita un'acido bianco giallognolo e l'acqua
madre rimane colorata in giallo chiaro. Il precipitato si lava con
acqua calda fino a che l'acqua di lavaggio passi scolorita, indi si
salifica con idrato di bario, e si elimina l'eccesso di base con ani-
dride carbonica a caldo. La soluzione concentrata e calda del sale
baritico deposita col raffreddamento la maggior parte del sale cri-
stallizzato in fini aghi leggermente gialli. L'acqua madre concen-
trata fortemente a blando calore, separa col raffreddamento una
nuova quantità di sale di aspetto eguale al primo. Le determina-
zioni dell'acqua di cristallizzazione e del bario provano che le due
frazioni sono identiche.

Sostanza seccata all'aria

1°	gr. 0,2898	{	H_2O perd. a 140°	gr. 0,0375
I ^a frazione			BaSO_4	gr. 0,0856
2°	gr. 0,3604	{	H_2O	gr. 0,0455
II ^a frazione			BaSO_4	gr. 0,1054
3°	gr. 0,3445	{	H_2O	gr. 0,044
			BaSO_4	gr. 0,0999

Ossia:

I ^a Fraz.		II ^a Fraz.	Calcolato per	$\left\{ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \text{ Br} \\ \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\} \text{Ba}^{5\frac{1}{2}}\text{H}_2\text{O}$
I	II			
H ₂ O	12,94	12,62	12,77	12,59
				sale secco
Ba	19,93	19,64	19,54	19,94

Questo sale è poco solubile nell'acqua fredda, molto nell'acqua calda. Cristallizza in fini aghi leggermente gialli, che diventano rosei disseccando.

L'acido libero è stato ottenuto decomponendo la soluzione del sale baritico con acido cloridrico diluito. Il precipitato ben lavato venne fatto cristallizzare un pajo di volte dall'alcole a 50° (alcalometro) bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

Sostanza disseccata a 100°

1° gr. 0,2409	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	gr. 0,3085
		gr. 0,0509

2° gr. 0,1656 richiesero cc. 6 di soluz. nor. di Ag cor. a gr. 0,048 Br.

3° gr. 0,3151; Azoto $V_{16}^{768,3} = \text{cc. } 13,7$ ossia $V_0^{76} = 13.$

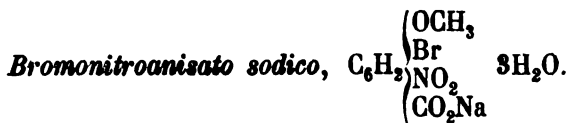
Composizione centesimale

	Trovato	Calcolato per	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$
C	34,93	34,78	
H	2,34	2,17	
Br	28,98	28,98	
N	5,18	5,07	

L'acido bromonitroanisico cristallizza in begli aghi bianchi splendenti, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcool freddo, solubili nell'alcool ed etere bollenti; fonde alla temperatura di 182-183° e sublima a temperatura inferiore.

I sali alcalini ed alcalino-terrosi di quest'acido sono ben cristallizzati e leggermente colorati in giallo se idratati, leggermente rossi se anidri, le loro soluzioni acquose diluite sono giallo chiaro,

concentrate e calde sono rosse come dicromato potassico; riscaldati su lamina di platino deflagrano.



Preparato saturando l'acido libero colla quantità teorica di carbonato sodico puro. Cristallizza dall'acqua in aghi giallo-chiaro, molto solubili nell'acqua fredda e solubili nell'alcool acquoso. Perde l'acqua di cristallizzazione a 100° ed i cristalli assumono un colore rossigno che sparisce quando si ricombinano coll'acqua.

Analisi.

Sostanza disseccata all'aria.

gr. 0,449 H_2O perduta a 100° gr. 0,0683.

Sale secco

gr. 0,3807 NaCl. gr. 0,0772

Composizione centesimale

	Trovato	Calcolato
H_2O	15,21	15,34.
Na	7,95	7,71



Preparato nello stesso modo del sale sodico. Aghi bianco-giallognoli intrecciati come l'amianto solubili nell'acqua fredda e nell'alcole acquoso. Anidro è colorato in rossiccio.

Analisi.

gr. 0,7524 di sale asciugato all'aria $\left\{ \begin{array}{l} H_2O \text{ perduta a } 130^\circ \text{ gr. } 0,0752 \\ KCl. \text{ gr. } 0,1534 \end{array} \right.$

Composizione centesimale

	Trovato	Calcolato
H_2O	9,99	10,28
K	11,87	sale anidro 12,44

Bromonitroanisato ammonico. Preparato sciogliendo l'acido nell'ammoniaca acquosa. Piccoli aghi raggruppati di colore giallo-chiaro, solubili nell'acqua. All'aria perde ammoniaca e non si scioglie

più completamente nell'acqua, rimanendo un residuo di acido bromonitroanisico riconosciuto dal punto di fusione.



Preparato nello stesso modo del sale baritico. Piccoli aghi intrecciati, bianco-gialli, poco solubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua bollente. Si colora in rosso pallido perdendo l'acqua di cristallizzazione.

Analisi

	Sostanza asciugata all'aria	H ₂ O perduta a 130°
1°	gr. 0,6904	gr. 0,1264
2°	gr. 0,3435	gr. 0,0657
3°	gr. 1,0415	gr. 0,1925
4°	Sostanza secca gr. 0,5208	CaSO ₄ gr. 0,116.

Composizione centesimale.

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	
H ₂ O	18,31	19,09	18,47	18,62
Ca		6,54		Sale secco 6,77



Preparato per doppia decomposizione fra soluzione di sale sodico e soluzione neutra di nitrato d'argento. Il precipitato bianco ottenuto lavato bene con acqua fredda, si scioglie nell'acqua bollente, e col raffreddamento si ha cristallizzato in aghi bianchi raggruppati a stella; alla luce si altera lentamente imbrunendo.

È anidro, perchè scaldato il sale disseccato all'aria e all'oscuro, non perde di peso se tenuto per qualche ora a 130°.

gr. 0,1475 di sostanza secca a 130° diedero gr. 0,0548 di AgCl.

	Trovato	Calcolato
Ag. %	27,95	28,19

Il sale ramico è un precipitato azzurro chiaro insolubile nel-

l'acqua bollente che si ha per doppia decomposizione fra il solfato di rame e il sale sodico.



Preparato saturando con acido cloridrico gassoso una soluzione alcoolica di nitrobromoacido. Cristallizza in piccoli aghi bianchi, leggeri, intrecciati, di splendore vitreo, fusibile a 85°-86°, solubile nell'alcool e nell'etere insolubile nell'acqua.

Analisi.

Sostanza seccata nel vuoto su H_2SO_4 gr. 0,1724 $\begin{cases} CO_2 & \text{gr. 0,2513} \\ H_2O & \text{0,0553} \end{cases}$

	Trovato	Calcolato
C	39,78	39,47
H	3,56	3,28



Il nitroacido è stato ridotto ad amidoacido per mezzo del solfuro ammonico. Si scioglie il nitroacido in ammoniaca acquosa di media concentrazione, adoperandone un leggiero eccesso; quindi si fa gorgogliare nella soluzione riscaldata una forte corrente di idrogeno solforato. Si deposita dello zolfo e quando un piccolo saggio del liquido bollito e filtrato non precipita coll'acido cloridrico che piccoli fiocchi gialli di zolfo, facilmente riconoscibili, si sospende l'azione dell'idrogeno solforato. Si evapora la soluzione fino quasi a secchezza e si ripiglia con un leggiero eccesso di acido cloridrico concentrato, indi si diluisce con acqua e si fa bollire e filtra bollente: col raffreddamento si depositano aghi fini e staccati di una mescolanza di cloridrato dell'amidoacido e dello stesso acido libero. La mescolanza si lava con poca acqua fredda, si asciuga fra carta e si ripiglia con acqua contenente in soluzione un pò di acetato sodico, e si fa bollire con carbone animale. L'amidoacido che così si ottiene cristallizzato è ancora un po' colorato, e perciò si depura mediante cristallizzazione dall'alcole a 50° (alc.) bollente.

L'acido amidobromoanisico cristallizza in begli aghi bianchi che all'aria diventano un po' brunicci pochissimo solubile nell'acqua fredda, un pò più nell'acqua bollente, solubili nell'etere e

molto solubile nell'alcool caldo; fonde alla temperatura di 185-187° subendo una leggera decomposizione perchè si colora in bruno. Una determinazione di azoto diede il seguente risultato.

Sostanza seccata nel vuoto sull'ac. solforico.

gr. 0,4239	diede	$V_{16}^{767,9} = \text{cc. 21 di Az.}$
		$V_0^{76} = \text{cc. 19,91.}$
N %	Trovato	Calcolato
	5,90	5,69



Si prepara sciogliendo a caldo l'amidoacido nell'acido cloridrico di media concentrazione; col raffreddamento cristallizza questo composto in aghi appiattiti, bianchi e splendenti, e raggruppati a stella.

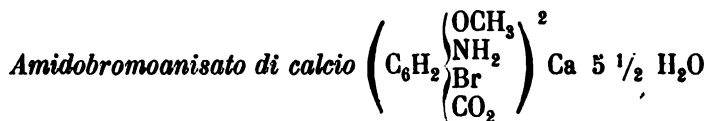
Asciugato fra carta e disseccato nel vuoto sull'acido solforico assume una leggera colorazione bruna. Bollito con acqua si decompone in acido cloridrico ed amido-acido che si deposita in fini aghi, riconosciuto dal punto di fusione a 185-187°. È poco solubile nell'alcole ed acqua a freddo; a 190° principia a rammollirsi decomponendosi e la decomposizione è completa a 200°.

Una determinazione di cloro diede il risultato seguente:

Gr. 0,1713 di sostanza secca sull' H_2SO_4 richiesero cc. 6 di soluzione normale di Ag corrispondente a gr. 0,0213 di cloro.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
Cl	12,49	12,56



Cristallizza in piccoli aghi bianchi splendenti solubili nell'acqua fredda; solubilissimi nella calda.

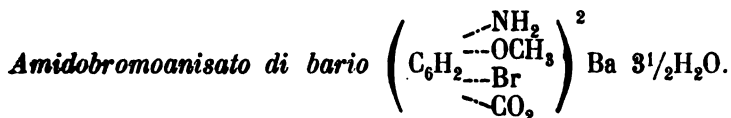
All'analisi diede il seguente risultato:

Sostanza disseccata all'aria

gr. 6,2918 . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O perduta a } 100^\circ \\ \text{CaSO}_4 \end{array} \right\}$	gr. 0,0475 0,0641
------------------	---	----------------------

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
H ₂ O	16,27	15,75
Ca	7,69	sale secco 7,54



Cristallizza in piccoli aghi bianchi molto solubili nell'acqua fredda. Dissecato a 100° si decompone, ma basta dissecare il sale nel vuoto sull'acido solforico per averlo anidro.

gr. 0,3974	{ H ₂ O perduta sul vuoto gr. 0,6371
	{ BaSO ₄ , 0,1362

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
H ₂ O	9,33	9,13
Ba	22,20	sale secco 21,85

Il *sale di zinco* si prepara per doppia decomposizione fra il sale calcico e cloruro di zinco; è un precipitato bianco quasi insolubile nell'acqua bollente.

Il *sale di rame* è un precipitato verde cromo insolubile nell'acqua calda.

Il *sale di argento* è un precipitato bianco caseoso insolubile nell'acqua bollente e che si altera lentamente alla luce.



La trasformazione dell'acido bromamido in acido amidoanisico si compie facilmente mediante l'idrogeno nascente svolto dallo zinco ed acido cloridrico. Si scioglie l'acido bromurato nell'acido cloridrico diluito e caldo adoperandone un grande eccesso, e alla soluzione si aggiunge dello zinco granulato e si lascia reagire fino a esaurimento completo dell'acido, che è indicato dal depositarsi di aggruppamenti di finissimi aghi dell'amido acido alla superficie del liquido. Si fa bollire e si filtra bollente. Col raffreddamento cristallizza il nuovo acido che trattiene sempre piccola quantità di cloruro di zinco, che bisogna eliminare cristallizzandolo una volta dall'acqua bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

Sostanza secca nel vuoto su H_2SO_4

gr. 0,2227 . . . $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \quad \text{gr. 0,4725} \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{» 0,1116} \end{array} \right.$

gr 0,1621: Azoto $V_{17}^{753,8}$ cc. 12,05 ossia V_0^{66} cc. 11,17.

Composizione centesimale.

	Trovato	Calcolato
C	57,47	57,48
H	5,56	5,38
N	8,65	8,38

L'acido amidoanisico cristallizza in begli aghi bianchi, pochissimo solubili nell'acqua fredda, poco nell'acqua calda, molto nell'alcole caldo. Fonde a 204-205° decomponendosi perchè l'acido ri-solidificato è colorato in bruno.



È un sale solubilissimo nell'acqua e che cristallizza difficilmente, ed è anche solubile nell'alcoole acquoso. Si ha sottoforma di un precipitato bianco fiocoso. Aggiungendo alla soluzione acquosa concentrata una gran quantità di una mescolanza di volumi eguali di alcole ed etere. Il precipitato disseccato a 80° presenta la composizione dell'amidoanisato.

Gr. 0,313 di sostanza danno gr. 0,1135 di CaSO_4 .

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
Ca	10,66	10,75

Amidoanisato di argento. Ottenuto per doppia decomposizione fra il sale ammoniaco ed il nitrato d'argento. È un precipitato bianco fiocoso quasi insolubile nell'acqua bollente e che annerisce facilmente. Un'ebollizione prolungata fa depositare dell'argento metallico, e non fu possibile analizzarlo perchè si decompone disseccandosi anche all'oscuro. Il sale conservato sott'acqua al buio dopo un po' di tempo è decomposto e si ha dell'argento libero.

Cloroplatinato dell'acido amidoanisico. Alla soluzione cloridrica calda dell'amido acido si aggiunge un leggero eccesso di cloruro platinico; col raffreddamento si depositano piccoli prismetti gialli

raggruppati, che si alterano facilmente disseccando, e si coprono di una patina nera. Riscaldati a caldo nell'acqua si alterano rapidamente depositando del platino, o almeno una polvere nera insolubile nell'acido cloridrico bollente e solo solubile nell'acqua reggia. Le prime acque madri concentrate a blando calore s'intorbidano e si deposita il platino, lasciate in riposo dopo un giorno odorano di vaniglia. La facile alterabilità di questo cloroplatinato non permise di fare la determinazione del platino.

Le acque di lavaggio colorate in giallo dell'acido nitrobromoanisico, saturate con ammoniaca, vennero evaporate a blando calore e ridotte a piccolo volume, decomposte con acido solforico diluito ed estratto l'acido precipitato con etere. Evaporato l'etere, il residuo, cristallizza dall'alcole acquoso, si presentava sotto forma di piccoli aghi gialli, ma non aveva un punto di fusione costante, prova ch'era una mescolanza. La quantità di questa mescolanza era all'incirca 1 % dell'acido bromoanisico adoperato, ed in tutto non potevo disporre che di 3 grammi.

Frazionamenti dei sali sodici, e dei sali di calcio non mi condussero a separare un composto definito. Ottennevo porzioni fusibili a 158-165, altra a 175-180° e finalmente una frazione che a 210 non era fusa.

Analisi di queste frazioni mi diedero il seguente risultato:

Frazione 175-180°.

C 35,10; H 2,53; N 5,78.

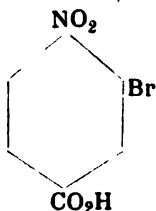
Frazione non fusibile a 210°.

C 33,55 H 2,06

Queste analisi mi provano che nella mescolanza predomina forse un'acido nitrobromobenzoico che contiene

C 34,14; H 1,62; N 5,69

e quest'acido potrebbe essere un isomero dei quattro finora conosciuti; probabilmente, derivando dall'acido bromoanisico, l'acido metabromoparanitrobenzoico:



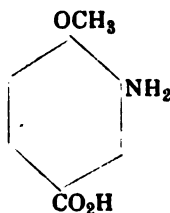
Paragonando le proprietà fisiche e chimiche dell'acido amido-

anisico descritto si deduce che questo è differente dall'acido ordinario preparato da Zinin Cahours, ed altri, riducendo l'acido nitroanisico.

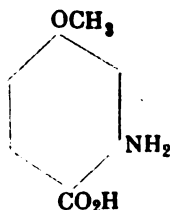
Faccio il confronto fra le proprietà:

	Acido di Zinin 180°	Acido nuovo 204-205°
Punto di fusione		
Sale d'argento	Precipitato bianco caseoso-stabile	Precipitato bianco che si decompone rapidamente depositando argento.
Cloroplatinato	Agghi giallo d'oro (1) solubili nell'acqua calda	Prismetti gialli, che riscaldati con acqua si decompongono depositando platino. Dopo un giorno la soluzione odora di vaniglia.

La trasformazione dell'acido nitroanisico ordinario in ortonitrofenolo studiata da Salkowsky (2) dimostra che nel nitroacido i due gruppi OCH_3 ed NO_2 occupano la posizione orto fra di loro, quindi per l'acido amidoanisico ordinario la formola di costituzione è



Le nostre teorie sui composti aromatici prevedono l'esistenza di un solo altro isomero acido amidoanisico, rappresentato dalla formola

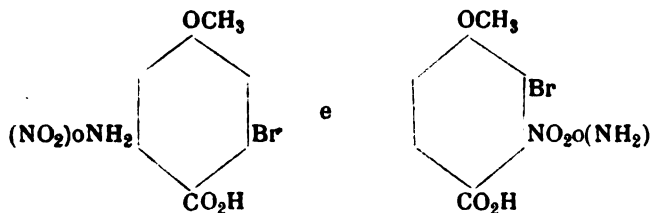


È probabile che il nuovo acido preparato abbia questa costituzione, e conseguentemente gli acidi nitro ed amidobromoanisico

(1) Cahours. Ann. chim. et Phy. (3) 53, p. 322.

(2) Berlin. Berich. t. X, p. 1254.

dai quali deriva, non possono essere rappresentati che da una delle due formole



Quali di questi due isomeri siano gli acidi descritti, spero di provarlo mediante la trasformazione in acidi bibromoanisici e l'azione dell'acido nitrico sui medesimi.

Per completare queste ricerche studierò pure gli acidi salicilici bromurati.

Messina. R. Università, maggio 1884.

Influenza dell'acqua sull'esatto dosamento dell'urea col mezzo del processo Liebig

di M. LUZZATTO

(Ajuto alla Scuola di Fisiologia della R. Università di Palermo.)

Questo processo, che da trent'anni è praticato, e che contribui a rendere celebre il nome del suo inventore, non va scevro da molte cause d'errore, tanto che si può dire, che se oggi giorno non è del tutto abbandonato, pure buona parte degli sperimentatori lo pospongono ad altri.

Basta dare uno sguardo alla letteratura (1) di questo argomento per convincersi del fatto.

Forse il criterio molto relativo della colorazione gialla che

(1) *Nowak. Ueber die Harnstoffbestimmung mittelst titrirter salpetersaurer Queck-silberlösung* (Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissenschaften zu Wien, 1873, e Math naturw. Classe, 67 Bd. Abth. III, pag. 46.

Nowak. Zur Harnstoffbestimmung nach Liebig (Zeitschrift für Analytische Chemie 12, 1873 p. 341 e 342.)

E. Pflüger. Ueber die quantitative bestimmung des Harnstoff. (Archiv. für die gesammte Physiologie des menschen und der Thiere, Bd. 21, V, u. VI hefte p. 248 e 258.)

Boymond. Nota sul dosaggio dell'urea. (Gaz. Chim ital. 1874, p. 100.)

assume il liquido dal quale si è precipitata l'urea, trattato che sia col carbonato sodico, porta un grande contributo a tutti questi errori. Egli è certo che la quantità di nitrato acido di mercurio che si è impiegata, varia colla intensità di questa colorazione, e che questa a sua volta varia col criterio ottico dei diversi sperimentatori; da ciò forse deriva la diversità dei risultati da essi avuti.

Ma oltre a tutte queste cause d'errore, ve ne può essere un'altra.

Prima di procedere alla prova col carbonato sodico, è necessario, perchè il risultato sia il più possibilmente esatto, specialmente quando si ha da fare con piccole quantità di liquido, di raccogliere mano mano le gocce di prova, e ciò non si può fare che mediante acqua. Ora il *Pflüger* (1) trovò che questa fa variare la quantità di nitrato acido di mercurio necessaria ad avere la reazione,

Le sue esperienze però non sono, nè per numero, nè per l'indirizzo che vi diede, sufficienti per potere stabilire dei dati di pratica applicazione; ed è a ciò che tendono specialmente le mie ricerche.

Anzitutto cercai di stabilire un rapporto fra la quantità di acqua aggiunta e quella del nitrato acido di mercurio necessaria in più ad avere la reazione, allo scopo di avere una norma per le opportune correzioni da farsi.

A tale oggetto preparai diverse soluzioni di urea a titolo vario, di ciascuna delle quali presi diverse quantità. A ciascuna di queste aggiunsi diverse quantità di acqua, ora prima di precipitare l'urea, ora dopo la completa precipitazione, ed osservai quale era la quantità di nitrato acido di mercurio che nell'un caso o nell'altro era necessaria in più ad avere la reazione. Ottenni così la seguente tabella dalla quale si ha la conferma dei fatti osservati dal *Pflüger*, che, cioè, le soluzioni allungate di urea richiedono una quantità di nitrato acido di mercurio maggiore di quella indicata da *Liebig* per dare l'indice colorato, mentre le soluzioni concentrate ne richiedono una quantità minore.

Oltre a ciò, calcolate le diverse quantità di nitrato acido di mercurio in rapporto ad una quantità di acqua, che ridussi alla costante di 10 cc. per tutte le esperienze, si ha in media.

1. Per ogni 10 cc. di acqua aggiunta ad 1 e 2 cc. di solu-

(1) *E. Pflüger, Kritische und experimentelle beiträge zur titration des Harnstoffs* (l. c. Bd. 23, 1^a u. 11^a hefte p. 128, u. fg.)

sione d'urea al 2%, occorrono cc. 0,46 in più di nitrato acido di mercurio per avere l'indice colorato se l'acqua, si è aggiunta prima;

TABELLA I.

cc. ¹ di soluzione d'urea al 2 %	cc. ¹ di acqua aggiunta	cc. ¹ di nitrato acido di mercurio necessari in più ad avere l'indice colorato quando si è aggiunta acqua.		cc. ¹ di nitrato acido di mercurio calcolati per ogni 10 cc. di H ₂ O aggiunti	
		Prima il trattamento con nitrato di mercurio	Dopo il trattamento con nitrato di mercurio	Prima il trattamento con nitrato di mercurio	Dopo il trattamento con nitrato di mercurio
1	5	0,25	0,15	0,50	0,30
"	10	0,50	0,40	0,50	0,30
"	20	0,70	0,60	0,35	0,30
"	30	0,80	0,80	0,27	0,27
"	50	1,20	1,10	0,24	0,22
2	5	0,30	0,30	0,60	0,60
"	10	0,70	0,50	0,70	0,50
"	20	1,10	1,10	0,55	0,55
"	30	1,50	1,40	0,50	0,46
"	50	2,00	1,80	0,40	0,36
5	5	0,20	0,20	0,40	0,40
"	10	0,40	0,20	0,40	0,20
"	20	0,90	0,60	0,45	0,30
"	30	1,50	0,90	0,50	0,45
"	50	2,30	1,30	0,46	0,26
10	5	0,10	0,00	0,20	0,00
"	10	0,10	0,10	0,10	0,10
"	20	0,80	0,30	0,40	0,15
"	30	1,00	0,70	0,33	0,23
"	50	1,50	1,10	0,30	0,22

cc. 0,38 se l'acqua si è aggiunta dopo la completa precipitazione dell'urea.

2. Se la quantità della soluzione d'urea è di 5 o 10 cc.¹, occorrono cc.¹ 0,35 di nitrato acido di mercurio in più, pel primo caso, cc.¹ 0,23 pel secondo.

Esperienze fatte anche colle soluzioni al 4 ed al 6 % mi diedero in media:

Per le prime, che per ogni 10 cc.¹ di H₂O aggiunti ad 1 o 2 cc.¹ della soluzione d'urea dopo la precipitazione dell'urea ci vogliono cc.¹ 0,30 in più di nitrato acido di mercurio per avere la reazione. Se la quantità della soluzione d'urea è di 5 o 10 cc. ne occorrono invece cc. 0,12.

Per le seconde invece le cifre sono cc.¹ 0,3 di nitrato di mercurio per ogni 10 cc. di acqua aggiunti ad 1 o 2 cc. di soluzione

d'urea; e cc.¹ 0,15 se la quantità della soluzione d'urea è 5 o 10 cc.¹

Venendo alle *applicazioni pratiche* -- come ci comporteremo nel caso di urine, di cui il grado di concentrazione non è conosciuto? In simile circostanza, siccome le cifre non sono le stesse per tutti i gradi di concentrazione, è necessario di applicare come cifra di correzione la media di quelle avute in tutti questi gradi.

Da questa media risulterebbe:

« Che per ogni 10 cc.¹ di acqua aggiunti ad 1 o 2 cc.¹ di soluzione d'urea, di qualunque concentrazione, purchè non passi il 6 ‰, grado questo che non si trova frequente nelle urine, si debbono detrarre, prima di fare il calcolo, 0,3 cc.¹ di nitrato acido di mercurio. Se la quantità invece è di 5 o 10 cc., se ne dovranno detrarre cc.¹ 0,15.

Influenza delle quantità diverse di una soluzione d'urea di ugual tilolo, sulla quantità di nitrato acido di mercurio necessaria ad ottenere la reazione.

Per questo studio preparai diverse soluzioni d'urea a diverso grado di concentrazione. Di ciascuna di queste presi diverse quantità sempre crescenti, che sottoposi una per una alla determinazione. Colle cifre ricavate mi costrussi la seguente tabella che non è priva d'interesse:

TABELLA II.

Per cento di urea	cc. ¹ della soluzione d'urea	cc. ¹ di nitrato acido di mercurio necessari ad avere la reazione
0,18 ‰	11	+ 0,5
» »	22	+ 1,1
» »	55	+ 2,3
0,33 »	6	+ 0,2
» »	12	+ 0,7
» »	60	+ 1,5
1,00 »	10	+ 0,2
» »	20	+ 0,1
2,00 »	1	0,0
» »	2	— 0,1
» »	5	— 0,25
» »	10	— 0,9
4,00 »	1	— 0,0
» »	2	— 0,2
» »	5	— 0,7
» »	10	— 1,6
6,00 »	1	— 0,0
» »	2	— 0,2
» »	5	— 0,9
» »	10	— 2,0

Risulta da questo quadro:

1. In una soluzione d'urea del titolo inferiore all'1 ‰, qualunque esso sia, la quantità in più di nitrato acido di mercurio necessaria ad avere la reazione, è tanto maggiore quanto è maggiore la quantità della soluzione stessa.

2. Se il titolo è superiore all'1 ‰, avviene il fatto inverso, che cioè la quantità di nitrato di mercurio è tanto minore di quella indicata dal Liebig, quanto è maggiore la quantità ed il titolo della soluzioni d'urea sulle quali si sperimenta.

3. Le soluzioni all'1 ‰ sembrano essere una specie di anello di congiunzione fra i titoli superiori ed inferiori, giacchè, mentre si deve impiegare in esse maggiore quantità di nitrato di mercurio di quella indicata da Liebig, come avviene per le soluzioni di titolo inferiore, questa quantità maggiore d'altra parte, anzicchè crescere, comincia a diminuire col crescere della quantità della soluzione d'urea.

L'applicazione pratica che si può trarre da questo quadro riguarda la scelta della quantità e del titolo della soluzione d'urea, quando si voglia titolare una soluzione di nitrato di mercurio.

La quantità, di 1 o 2 cc., qualunque sia il titolo della soluzione d'urea, dà un errore che non supera i cc. 0,2 di nitrato acido di mercurio, mentre invece se supera i 2 cc. dà un errore forte per i titoli elevati, dà un errore lieve per i titoli inferiori. Quindi si può stabilire che:

- Quando si vuol titolare una soluzione di nitrato acido di mercurio, se si vuol adoperare una quantità di soluzione d'urea che superi i 2 cc., questa soluzione d'urea dovrà essere di un titolo non superiore all'1 ‰.

- Se si vuol adoperare un titolo superiore, la quantità della soluzione d'urea non dovrà superare i 2 cc.

Ancora due parole riguardo ad una questione.

Quale è la causa che nelle soluzioni d'urea la quantità proporzionale del nitrato acido di mercurio necessario ad avere la reazione varia col variare del grado di concentrazione delle soluzioni medesime?

Il Pflüger dice che il nitrato acido di mercurio si combina con minore quantità di urea quando questa viene allungata prima che avvenga la combinazione; mentre se viene allungata dopo che la combinazione è già avvenuta, non si altera punto la composizione del precipitato di urea e di mercurio, che resta insolubile.

Se la spiegazione del Pflüger non è da rigettarsi completa-

mente, benchè egli non ne abbia dato ragioni convincenti, non è a parer mio la sola, che si debba invocare. Se la spiegazione fosse giusta, la quantità di liquore mercurico non dovrebbe richiedersi in quantità maggiore per avere l'indice colorato, nel caso in cui l'acqua si aggiunga dopo la formazione del nitrato doppio di mercurio e di urea, il che non è. Se l'acqua si aggiunge dopo la reazione, questa scompare, e ci vuole altra quantità di nitrato acido di mercurio per averla di nuovo. La scomparsa della reazione in questo caso, secondo me, non significa altro che la eccessiva diluizione di quella piccola quantità del sale di mercurio in eccesso che si trovava nel liquido, e che era destinata a fornire la reazione, non permise che in una goccia del liquido che si sottopose alla prova col carbonato sodico, si formasse una quantità di ossido di mercurio tale che fosse apprezzabile all'occhio dell'osservatore per mezzo di indice colorato. Ed in fatto, se dopo aver fatto scomparire la reazione per mezzo dell'acqua, si versa il carbonato sodico nel recipiente ove è contenuto il liquido in esame, si vede il sale doppio di mercurio e di urea, da bianco latteo che era assumere una leggera tinta paglierina e manifestare così la reazione dell'ossido senza il bisogno di aggiungere altro nitrato acido di mercurio.

Questa stessa spiegazione potrebbe anche servire per il caso in cui l'acqua si sia aggiunta prima di precipitare l'urea, nè parmi vi sia ragione alcuna da invocare una combinazione del nitrato di mercurio con una minore quantità di urea.

Un'altra circostanza che contribuisce a far ritardare la comparsa dell'indice colorato è questa: che l'acqua in parte decompone il nitrato di biossido di mercurio trasformandolo in nitrato di protossido.

Palermo, Istituto Chimico li 2 giugno 1884.

Sopra due acidi solfonici della fenilcumarina:

nota del Dr. T. CURATOLO.

Come è noto il prof. A. Ogialoro (1) scaldando alfatoluato sodico, aldeide salicilica ed anidride acetica, ottenne la fenilcumarina $C_{15}H_{10}O_2$, fusibile a 140° . Potendo disporre di una certa quantità di questa sostanza ho voluto provare, se la stessa si comportasse in presenza dell'acido solforico concentrato, analogamente alla *cumarina*, generando, cioè, due soli acidi solfonici, o più. L'esperienza ha mostrato finora, che anche in questo caso si possono ottenere un mono ed un disolfoacido.

Monosolfacido $C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2 \frac{1}{2} H_2O$. Se si riscalda la fenilcumarina con H_2SO_4 a 66 B, o se si lascia per qualche tempo a temperatura ordinaria con solo $H_2S_2O_7$, non avviene combinazione e diluendo con acqua si riottiene quasi tutta la fenilcumarina inalterata, avendosi solo nel secondo caso, tracce del monosolfacido.

Ma se si aggiunge 1 parte (gr. 20) di fenilcumarina a 2 parti di H_2SO_4 (a 66 B.) e a 2 parti di $H_2S_2O_7$ e il tutto si mette a riscaldare per circa 4 ore a b. m. saturo di sale, la fenilcumarina si scioglie completamente nell'acido solforico, che acquista un colore bruno, e dal quale, pel trattamento con acqua si ottiene un precipitato cristallizzato in squamette, poco solubile in acqua fredda, molto nella calda. Raccolto il succennato precipitato, si è sciolto nell'acqua bollente, vi si aggiunge poi del carbonato di bario puro in eccesso e si filtra a caldo: dalla soluzione calda del sale di bario, a mezzo di H_2SO_4 si è ottenuto l'acido libero.

Il *monosolfacido* precipitatosi per raffreddamento da una soluzione satura a caldo, si presenta in bellissimi aghetti bianchi, splendenti e che quando sono sospesi nella loro acqua madre si presentano iridescenti.

È poco solubile nell'acqua fredda, molto nella calda; poco solubile nell'alcool, meno nell'etere, quasi insolubile nel cloroformio. Fonde a $262^\circ-263^\circ$ (non corretto), con principio di decomposizione.

(1) V. *Gas. Ch. It.* 1879, p. 428.

Disseccato all'aria e poi per qualche giorno sopra acido solforico (a pressione ordinaria) è leggermente untuoso al tatto ed analizzato ha dato i seguenti risultati:

1. Gr. 0,095 di sostanza, bruciata con bicromato di piombo, diedero gr. 0,045 H_2O e gr. 0,1795 CO_2 .

2. Gr. 0,077 di sostanza, come sopra, diedero gr. 0,034 H_2O e gr. 0,1455 CO_2 e quindi calcolando per cento:

	(1)	(2)
C	51,52	51,53
H	5,05	4,90

Questi risultati conducono alla formola $C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2 \frac{1}{2} H_2O$, la quale vuole:

$$C \% = 51,87 \quad H \% = 4,35$$

e che viene confermata da quanto più sotto esporrò.

Infatti, lasciando l'acido sopra cennato per qualche tempo nel vuoto in presenza di H_2SO_4 conc: si elimina dell'acqua di cristallizzazione e nella stessa quantità ($1 \frac{1}{2} H_2O$) che ne perde allorchè lo si riscalda a 130° : per riscaldamento a questa temperatura si ottiene una polvere leggermente colorata in roseo. Ecco i risultati da me ottenuti.

1. Gr. 0,5945 di sostanza, essiccata all'aria, scaldati a 130° perdettero gr. 0,0455 di acqua.

2. Gr. 0,399 di sostanza tenuta per vari giorni nel vuoto, diedero, bruciati con bicromato di piombo, gr. 0,161 H_2O e gr. 0,822 CO_2 .

3. Gr. 0,3125 di sostanza, c. s. diedero gr. 0,121 H_2O e gr. 0,643 CO_2 .

4. Gr. 0,1755 di sostanza, dalla porzione di cui si è determinata l'acqua di cristallizzazione, diedero gr. 0,068 H_2O e gr. 0,3625 CO_2 .

5. Gr. 0,28 di sostanza, c: s. diedero gr. 0,096 H_2O e gr. 0,5855 CO_2 e calcolando per cento:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
H_2O di crist: %	7,65	—	—	—	—
C %	—	56,18	56,11	56,33	57,02
H %	—	4,48	4,30	4,30	3,80

Questi risultati vengono a confermare la formola sopra data $C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2 \frac{1}{2} H_2O$, per la quale bisogna ammettere che

l'acido, sia mantenuto per qualche tempo nel vuoto sopra ac. solforico, sia scaldato a 180° , perde solo una molecola e mezza di acqua di cristallizzazione: difatti la teoria per tale perdita dà:

$$\text{H}_2\text{O di cristallizzazione (1 } \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O) \%} = 7,78.$$

e per la formola residuale $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ vuole:

$$\text{C \%} = 56,25 \quad \text{H \%} = 3,75.$$

Ho tentato un'altra prova per separare quest'ultima molecola di acqua di cristallizzazione, ma il risultato fu diverso: infatti,

Gr. 0,4215 di acido, seccato all'aria portati, entro un crogiuolo di platino, alla temperatura di 140° di una stufa ad aria, hanno perduto gr. 0,086 del loro peso; e calcolando per cento si avrebbe:

$$\text{perdita \%} = 20,40$$

mentre che la teoria per la formola $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H} + 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ perdendo solo le $2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ richiederebbe:

$$\text{perdita \%} = 12,99.$$

La sostanza residuale del crogiuolo si è apparentemente decomposta: si presenta di aspetto cenericcio e fonde alla stessa temperatura dell'acido primitivo (262° - 263°); fattane l'analisi, ho ottenuto i seguenti risultati:

1. Gr. 0,110 dell'acido previamente portato alla temperatura di 140° , ha dato gr. 0,0445 H_2O e gr. 0,2355 CO_2 .

2. Gr. 0,0825 di acido, c. s. hanno dato gr. 0,0315 H_2O e gr. 0,1755 CO_2 e calcolando per cento:

	(1)	(2)
C	58,89	58,02
H	4,49	4,36

risultati che contro ogni aspettativa si avvicinano di molto a quelli dati dalla formola $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H}$, che rappresenta l'acido anidro, e che vuole:

$$\text{C \%} = 59,60 \quad \text{H \%} = 3,31.$$

A conciliare i miei discordi trovati, con quelli voluti dalla teoria, bisognerebbe ammettere che vi sia stata perdita di materia, forse per lo sviluppo dei gas, allorchè se ne determinò l'acqua di cristallizzazione a 140° e solo se pure, parziale decomposizione

dell'acido. Per mancanza di materiale non ho potuto approfondire questo punto: vi ritornerò.

Il sale di bario $\text{Ba} \{ \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3 \}_2$ è stato ottenuto, come abbiamo detto, trattando a caldo la soluzione dell'acido solfonico con BaCO_3 puro e filtrando a caldo: si presenta in bellissime squamette brillanti, anidre, è discretamente solubile nell'acqua: ne ho fatte le seguenti determinazioni:

1. Gr. 0,094 di sostanza, calcinati con H_2SO_4 diedero gr. 0,0305 BaSO_4 .

2. Gr. 0,045 di sostanza, c: s: diedero gr. 0,014 BaSO_4 e calcolando per cento si ha:

	(1)	(2)
Ba %	19,07	18,29

la teoria per la formola $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3)_2$ vuole:

$$\text{Ba \%} = 18,53$$

Il sale di piombo $\text{Pb} \{ \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3 \}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ è stato ottenuto trattando a caldo la soluzione dell'acido solfonico con PbCO_3 puro e filtrando a caldo: si presenta cristallizzato in aghetti bianchi, pochissimo solubili nell'acqua fredda, molto nella calda; nell'aspetto e nella solubilità somiglia molto al cloruro di piombo: ho fatto le seguenti determinazioni:

1. Gr. 0,123 di sostanza, scaldati a 130° perdettero gr. 0,0105 H_2O , e calcinati con H_2SO_4 diedero gr. 0,0415 PbSO_4 .

2. Gr. 0,1040 di sostanza, scaldati a 130° perdettero gr. 0,0085 H_2O e calcinati con H_2SO_4 diedero gr. 0,0355 PbSO_4 e calcolando per cento:

	(1)	(2)
per l'anidro (0,123-0,0105; 0,104-0,0085) Pb %	25,20	25,39
	{	{
per l'idrato Pb %		
	{	{
H ₂ O %		
	8,53	8,17

La teoria per la formola $(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H})_2\text{Pb}$ vuole:

$$\text{Pb \%} = 25,58$$

e per il sale idrato $(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H})_2\text{Pb} + 4\text{H}_2\text{O}$ vuole:

$$\text{Pb \%} = 23,49 \quad \text{H}_2\text{O \%} = 8,17.$$

Disolfacido $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ho preparato l'acido di-

solfonico, sciogliendo gr. 12 di fenilcumarina in gr. 40 di $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ a temperatura ordinaria e quindi scaldando per circa un'ora a b: m: diluendo con poca acqua si ottiene un precipitato bianco, che però è solubilissimo anche a freddo e conseguentemente vi si ridiscoglie. L'acido fu isolato neutralizzando con PbCO_3 puro e decomponendo la soluzione filtrata a caldo, con H_2S . Concentrando a b: m: il liquido dal quale erasi separato il PbS , si ottiene un liquido spesso, sciropposo, che lasciato per vari giorni sopra acido solforico, si ammassa in un magma cristallino, di colore giallo mattone, se in massa, bianco nei punti di piccolo spessore.

È deliquescente, e bastano pochi minuti di esposizione all'aria, perchè subito si trasformi in un liquido sciropposo: tenuto sopra acido solforico (pressione ordinaria) fonde alla temperatura di $88^\circ\text{--}89^\circ$ (non corretto) e se si continua a scaldare s'imbrunisce, ma resta liquido fino a circa 150° , temperatura alla quale comincia ad elevarsi in anelli nel tubicino ove si trova per la determinazione del punto di fusione.

Analizzato in queste condizioni, cioè: dopo essere stato per parecchi giorni in presenza di acido solforico, alla pressione ordinaria, ed avente il punto di fusione a $88^\circ\text{--}89^\circ$, ha dato i seguenti risultati:

1. Gr. 0,1995 di sostanza, tenuta per 10 giorni sopra H_2SO_4 a 66 B: han dato gr. 0,2705 di CO_2 .

2. Gr. 0,2415 di sostanza, c: s: diedero gr. 0,093 H_2O e gr. 0,325 CO_2 .

3. Gr. 0,209 di sostanza, c: s: diedero gr. 0,087 H_2O e gr. 0,282 CO_2 .

4. Gr. 0,1255 di sostanza, tenuta per 15 giorni sopra H_2SO_4 , diedero gr. 0,050 H_2O e gr. 0,167 CO_2 e calcolando per cento

	(1)	(2)	(3)	(4)
C %	36,97	36,66	36,79	36,29
H %	—	4,27	4,62	4,42

risultati che concordano con la formola $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, che vuole:

$$\text{C \%} = 36,73 \quad \text{H \%} = 4,48.$$

Se però poi, lo si tiene per vari giorni nel vuoto ed in presenza di ac. solforico concentrato e se ne determina allora il punto di fusione e lo si analizzi, non si avranno più gli stessi risultati: la sostanza è divenuta di un giallo più chiaro, granulosa e fria-

bile, alla temperatura di 100° imbrunisce leggermente, a 130° si fa molle ai margini, risolidificandosi a 150° e poi fonde nettamente a 165°, in un liquido spesso, che comincia ad elevarsi in anelli nel tubicino, solo alla temperatura di 250°.

Fattene allora le seguenti combustioni ho ottenuto risultati differenti dai precedenti, e cioè:

1. Gr. 0,131 di sostanza mantenuta per 10 giorni nel vuoto in presenza di H_2SO_4 conc: hanno dato gr. 0,048 H_2O e gr. 0,1935 CO_2 .

2. Gr. 0,0745 di sostanza mantenuta per 21 giorni nel vuoto in presenza di H_2SO_4 conc: hanno dato gr. 0,0295 H_2O e gr. 0,1155 CO_2 e calcolando per cento:

	(1)	(2)
C %	40,28	42,28
H %	4,07	4,89.

La teoria per $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ vuole:

$$\text{C \%} = 39,64 \quad \text{H \%} = 3,96$$

e per $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\text{C \%} = 41,28 \quad \text{H \%} = 3,67$$

e per $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{C \%} = 43,06 \quad \text{H \%} = 3,35$$

I miei risultati confrontati con i dati teorici succennati, dimostrano che il disolfoacido, lasciato nel vuoto in presenza di acido solforico concentrato, al pari del monosolfoacido, va perdendo, se non tutta, parte della sua acqua di cristallizzazione. L'aumento da me trovato nell'acqua è dovuto solo al fatto della grande igroscopicità di questa sostanza.

Il sale di bario $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, preparato a mezzo del BaCO_3 puro, si presenta in bei prismi bianchi, splendenti, molto solubili in acqua; è idrato, e quando se ne determina l'acqua di cristallizzazione a 120°-130°, lascia una polvere sottile del colore dei fiori di solfo e che esposta per qualche tempo all'aria ridiviene bianca.

Nè ho fatte le seguenti determinazioni:

1. Gr. 0,959 di sostanza, scaldati a 120° han perduto gr. 0,1145 H_2O .

2. Gr. 1,0735 di sostanza, scaldati a 130° han perduto gr. 0,1310 H_2O .

3. Gr. 1,8265 di sostanza, c. s. han perduto gr. 0,244 H_2O .

A. determinazioni di Ba, dal sale idrato.

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Gr. 0,18 di sostanza, calcinati con H_2SO_4 lasciarono | gr. 0,071 $BaSO_4$ |
| 2. Gr. 0,149 di sostanza, c. s. | » gr. 0,057 $BaSO_4$ |
| 3. Gr. 0,0855 di sostanza, c. s. | » gr. 0,0335 $BaSO_4$ |
| 4. Gr. 0,1370 di sostanza, c. s. | » gr. 0,054 $BaSO_4$ |
| 5. Gr. 0,240 di sostanza, c. s. | » gr. 0,095 $BaSO_4$ |

B. determinazioni di Ba, dal sale anidro.

1. Gr. 0,290 di sostanza anidra, proveniente dalla porzione di cui si era fatta la 1^a determinazione di acqua di cristallizzazione, calcinati con H_2SO_4 lasciarono

gr. 0,128 $BaSO_4$

2. Gr. 0,243 di sostanza anidra, c. s.

gr. 0,109 $BaSO_4$

3. Gr. 0,160 di sostanza anidra, proveniente dalla porzione di cui si aveva fatta la 2^a determinazione di acqua di cristallizzazione, calcinati con H_2SO_4 lasciarono

gr. 0,071 $BaSO_4$

4. Gr. 0,1835 di sostanza anidra, c. s.

gr. 0,081 $BaSO_4$

5. Gr. 0,096 di sostanza anidra, proveniente dalla porzione di cui si era fatta la 3^a determinazione di acqua di cristallizzazione, calcinati con H_2SO_4 lasciarono

gr. 0,0415 $BaSO_4$

6. Gr. 0,091 di sostanza anidra, c. s.

gr. 0,040 $BaSO_4$:

e calcolando per cento:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	sale idrato					
H_2O di crist. %	11,93	12,20	13,18	—	—	—
Ba %	23,19	22,46	23,03	23,17	23,27	—
	sale anidro					
Ba %	25,95	26,37	26,09	25,95	25,42	25,84

la teoria per la $C_{15}H_8O_2(SO_3)_2Ba + 4H_2O$ vuole:

H_2O di cristallizzazione % = 12,22 Ba % = 23,26

e per il sale anidro $C_{15}H_8O_2(SO_3)_2Ba$

Ba % = 26,49.

Il sale di piombo $C_{15}H_8O_2(SO_3)_2Pb + 5H_2O$ si presenta in prismi aghiformi, leggermente gialletti; molto solubili in acqua; ne ho fatto la seguente determinazione:

1. Gr. 0,162 di sostanza previamente asciugata sopra H_2SO_4 conc: scaldati a 130° perdettero gr. 0,021 di acqua e calcinati con H_2SO_4 lasciarono gr. 0,072 PbSO_4 e calcolando per cento:

per l'anidro (0,162-0,021) $\text{Pb } \%$ = 34,63

per l'idrato (0,162) $\text{Pb } \%$ = 30,36

H_2O di crist. $\%$ = 12,96

La teoria per la formola $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3)_2\text{Pb} + 5\text{H}_2\text{O}$ vuole:

H_2O di crist. $\%$ = 13,29 $\text{Pb } \%$ = 30,56

e per il sale anidro $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_3)_2\text{Pb}$

$\text{Pb } \%$ = 35,26.

Farò altre ricerche in questo campo.

Termino questa nota proponendo di chiamare questi due acidi solfonici della fenilcumarina: acido *fenilcumarinsolfonico* ed acido *fenilcumarindisolfonico*; per analogia agli acidi *cumarinsolfonico* e *cumarindisolfonico* del Perkin.

Istituto Chimico della R. Università di Napoli, maggio 1884.

Sopra una nuova sintesi dell'acido α carbopirrollico dal pirrolo;

di G. L. CIANICIAN e P. SILBER

In una nostra Memoria (1) abbiamo descritto un modo di preparare l'acido carbo pirrollico dal pirrolo, per mezzo del carbonato ammonico. In seguito a queste ricerche ci è sembrato interessante di tentare d'introdurre il carbossile nel pirrolo anche mediante il tetracoloro di carbonio in presenza di una soluzione di potassa, essendo questa una reazione che, come quella del carbonato ammonico, ha servito a preparare gli ossiacidi aromatici dai fenoli. (2).

(1) Studi sui composti della serie del pirrolo. Parte settima. *Gazzetta chimica* t. XIV, p. 162.

(2) Reimer e Tiemann. Berl. Ber. IX, 1285.

Noi abbiamo ottenuto l'acido α carbopirrolico operando nel seguente modo. Si riscaldano per 24 ore a b. m. in una bottiglia a pressione, chiusa ermeticamente, 5 gr. di pirrolo con 15 gr. di tetracloruro di carbonio sciolti in 200 cc. di alcool e 25 gr. di potassa sciolti in poca acqua. Il contenuto della bottiglia è formato da un liquido bruno, da molta materia resinosa e dal cloruro di potassio che in parte si separa dalla soluzione. Si svapora il liquido a b. m. e si riprende il residuo con acqua, separando mediante filtrazione la parte resinosa insolubile. Il filtrato che è colorato in bruno viene acidificato con acido solforico diluito ed agitato al più presto possibile parecchie volte con etere. Svaporando il solvente si ottiene un residuo solido, cristallino, che è però ancora molto colorato. Sciogliendolo nell'acqua bollente, resta indietro una quantità notevole di materia resinosa che si separa per filtrazione. Il liquido è bruno e depone dopo qualche tempo dell'altra resina; si filtra perciò nuovamente e si ottiene una soluzione gialla che viene trattata con acetato piombico. Si forma un precipitato bianco non molto copioso, che venne lavato e scomposto coll'idrogeno solforato. La soluzione dell'acido venne esaurita coll'etere. La quantità di acido ottenuto dal sale piombico insolubile era però così piccola che noi ci siamo astenuti da ogni ulteriore esame.

Il liquido che contiene il sale piombico solubile, venne trattato con idrogeno solforato, ed agitato con etere per estrarre l'acido rimesso in libertà. Svaporando il solvente si ottiene un residuo cristallino notevolmente colorato in bruno, che si purifica facendolo cristallizzare molte volte dall'alcool diluito. Per dimostrare l'identità dell'acido in questione coll'acido α carbopirrolico, l'abbiamo trasformato in etere metilico, perchè come si è detto nella Memoria suaccennata, il punto di fusione dell'acido α carbopirrolico può alle volte dare origine a degli apprezzamenti erronei. L'etere metilico preparato dal sale argentario e joduro di metile e cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a 75° , ed ha tutte le proprietà dell'etere metilico dell'acido α carbopirrolo. Con ciò dunque è dimostrato che l'acido che si ottiene in maggior copia per l'azione del tetracloruro di carbonio sul pirrolo in presenza di potassa, è identico all'acido carbopirrolico di Schwanert.

La reazione che avverrà secondo l'equazione:

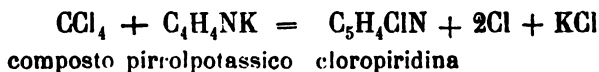


corrisponde perfettamente a quella del tetracloruro di carbonio

sui fenoli in presenza di soluzioni alcaline, scoperta da Reimer e Tiemann.

Abbiamo tentato di ottenere in modo simile l'aldeide dell'acido carbopirrolico, applicando al pirrolo la nota reazione del cloroformio sui fenoli, però forse per la grande instabilità dell'aldeide dell'acido carbopirrolico non abbiamo potuto ottenere finora che delle materie resinose.

È da notarsi ancora che il tetracloruro di carbonio dà prodotti del tutto diversi, a seconda che lo si fa agire sul composto potassico del pirrolo, o sul pirrolo e potassa alcoolica, mentre in quest'ultimo caso si ottiene l'acido α carbopirrolico, si forma nel primo una cloropiridina (1).



Per ultimo vogliamo ancora aggiungere che facendo agire l'anidride carbonica sul composto pirrolpotassico fondente, si ottiene oltre all'acido precipitabile dall'acetato di piombo, anche un acido il di cui sale piombico resta in soluzione, e che non è altro che l'acido carbopirrolico di Schwanert.

Il pirrolo ha dunque in certe reazioni un comportamento che somiglia moltissimo a quello dei fenoli. Tutte le reazioni che conducono dai fenoli agli ossiacidi aromatici, servono pure più o meno facilmente a convertire il pirrolo in acido α carbopirrolico.

Questo acido si è potuto fin'ora ottenere nei seguenti modi:

1. Ossidando con potassa fondente il composto potassico del α omopirrolo ($\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}$);
2. Trattando il composto potassico del pirrolo con anidride carbonica a temperatura elevata;
3. Riscaldando il pirrolo con tetracloruro di carbonio e potassa alcoolica; e finalmente
4. Riscaldando il pirrolo con una soluzione di carbonato ammonico.

Fra tutte queste reazioni però solamente l'ultima dà rendimenti soddisfacenti e tali da poter servire praticamente a preparare l'acido α carbopirrolico.

(1) Vedi Ciamician e Dennstedt, *Studi sui composti della serie del pirrolo*, II Memoria. *Trasformazione del pirrolo in piridina*.

Sull'azione dell'anidride ftalica sul pirrolo;

di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT

In seguito ai nostri studi sull'azione dell'anidride acetica e dell'anidride benzoica sul pirrolo ci sembrò necessario di sottoporre il pirrolo anche all'azione delle anidridi di acidi bibasici, ed a tale scopo abbiamo scelto l'anidride ftalica.

I risultati di queste esperienze ci sembrano abbastanza interessanti da meritare d'essere brevemente riassunti in una nota, mentre ci riserbiamo di ritornare estesamente sull'argomento, quando pubblicheremo, riunite in una Memoria, tutte le reazioni da noi finora soltanto brevemente accennate.

Riscaldando il pirrolo con anidride ftalica, o meglio ancora, riscaldando in tubi chiusi a 180°-190 un miscuglio di anidride ftalica e pirrolo, nel rapporto dei loro pesi molecolari, con un eccesso di acido acetico glaciale, si ottiene una nuova sostanza, che cristallizza dall'alcool bollente in aghi gialli finissimi, che fondono a 240°-241°.

Il nuovo composto ha la formola:



ed ha il comportamento di un'anidride. Bollendolo con potassa esso si discioglie nel liquido alcalino formando il sale potassico di un nuovo acido, che convenientemente purificato ha l'aspetto di una massa bianca e cristallina che fonde scomponendosi verso i 180°.

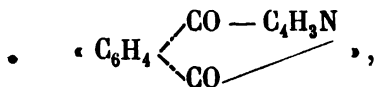
Il nuovo acido ha la formola:



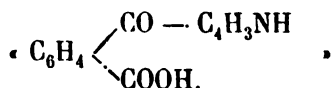
e si trasforma se viene riscaldato in un tubicino, con eliminazione d'acqua nuovamente nell'anidride da cui deriva.

Noi crediamo che l'anidride ora descritta e l'acido corrispondente abbiano molto probabilmente la seguente costituzione.

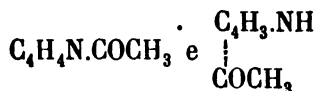
L'anidride non contiene nessun atomo d'idrogeno sostituibile dall'argento, la sua formola di costituzione può essere:



l'acido avrebbe la formola:

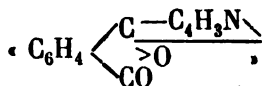


Come si vede l'anidride ftalica agisce sul pirrolo in modo analogo all'anidride acetica, con questa si ottiene un miscuglio di acetilpirrolo e di pseudoacetilpirrolo,



l'anidride dell'acido ftalico si combina col pirrolo, con eliminazione d'una molecola di acqua, in modo da formare un composto che per se solo corrisponde ai due suaccennati derivati dell'acido acetico.

È da notarsi per ultimo che la nuova anidride potrebbe esprimersi anche colla formola:



Sintesi di colori su tessuti:

del Dr. LUIGI MARGARY

Si sa che il ioduro e il nitrato di metile, il ioduro d'etile trasformano la rosanilina e i suoi sali in rosaniline metilate, etilate, le quali trovano applicazione come sostanze coloranti verdi e violette (1) (violetto Hofmann, verde all'iodo); scaldando invece la rosanilina con anilina, in presenza d'acido benzoico o salicilico, si hanno delle rosaniline fenilate (azzurro di trifenilrosanilina); il violetto metile con cloruro o ioduro di metile si trasforma in verde metile.

Il Schultz vi cita un'esperienza di Ph. Holland (2), mediante cui ottenne del violetto su stoffa tinta con fuchsina, scaldandola

(1) Die Chemie des Steinkohlentheers und Künstlichen Organischen Farbstoffe; von Gustav Schultz.

(2) Dingl. pol. J. 200, 421; Wagner's Jahresb. f. 1871, 807.

con ioduro di etile dai 100°-110°. Ora volli tentare, se le reazioni sopraccegnate si producono egualmente, allorchè questi colori si trovano fissati sulle fibre, onde effettuare le sintesi del verde e violetto all'iodo, del verde metile e del bleu d'anilina su stoffe tinte con fuchsina e violetto metile.

A tal' uopo mordenzai del cotone al tannino con soluzione al 20 % e poi lo passai in emetico al 10 %, lo tinsi poscia con fuchsina; riscaldai a bagno maria in tubo di vetro chiuso un pezzetto della stoffa di 2 cm. 9 con parti eguali di ioduro di metile e alcool metilico alla temperatura di circa 95°: dopo tre ore la stoffa da rossa passò ad un bel violetto, aggiunsi una nuova quantità di ioduro di metile e dopo 15 ore di riscaldamento ebbi la fissazione del ioduro di metile sul violetto e la stoffa si tinse in verde. Dunque per successiva fissazione di radicali metile sulla stoffa ottenni dalla fuchsina la sintesi del violetto Hofmann e del verde all'iodo; la loro identità riscontrai colle reazioni proposte dallo Stein.

Se si assoggetta all'azione del calore la stoffa tinta in verde all'iodo o per sintesi o per tintura diretta, si produce sul tessuto il processo inverso ossia la dissociazione del verde in ioduro di metile e in violetto e questa trasformazione offre un mezzo molto semplice per assaggiare sulle stoffe il verde all'iodo e distinguerlo dal verde Malachite; basta accostare ad una fiamma un'estremità della stoffa, intorno alla parte bruciata si forma un'aureola violetta per la dissociazione del verde preesistente in ioduro di metile e violetto all'iodo, che rimane sulla fibra. La reazione è tanto più visibile quanto più chiara è la nuance del verde fissato sul cotone, su lana o su seta.

Tentai in seguito la sintesi del verde metile su stoffa tinta in violetto metile dopo mordenzaggio con tannino al 20 % ed emetico al 10 %; ne riscaldai un pezzo di 2 cm. 9 con ioduro di metile in tubo chiuso; dopo 10 ore di riscaldamento alla temperatura di circa 100°, la stoffa dal violetto passò al verde, la cui identità col verde metile riscontrai colle reazioni del Schultz, questo verde metile ottenuto per sintesi sulla fibra si dissocia analogamente al verde all'iodo sotto l'azione del riscaldamento in violetto metile e ioduro di metile, quindi accostando ad una fiamma l'estremità d'un pezzo di stoffa tinta con verde metile, si avrà intorno alla parte bruciata un'aureola di violetto metile, che si distinguerà per la nuance dalla corrispondente aureola violetta offerta da tessuto tinto in verde all'iodo e dal verde Malachite,

che nelle stesse condizioni d'esperienza non dà alcuna aureola violetta, del resto per riconoscere sulle stoffe il verde metile, il verde all'iodo dal verde Malachite si può ricorrere al saggio col cloruro stannoso, che fa volgere leggermente al giallo i due primi, mentre col verde Malachite dà una lana rossoranciata sulla stoffa, molto caratteristica.

Tentai in ultimo la sintesi dell'azzurro di trifenilrosanilina, riscaldando del cotone tinto in fuchsina con anilina in tubo chiuso; ma per quanto protraessi l'azione del calore la stoffa conservò il suo colore rosso; aggiungendovi piccola quantità d'acido benzoico, allora si produce la graduale fissazione del fenile sulla stoffa con passaggio della medesima dal rosso prima, al violetto dopo 8 ore e seguitando il riscaldamento ebbi la trasformazione completa sulla fibra del rosso di rosanilina in azzurro di trifenilrosanilina.

Le trasformazioni che subiscono i colori fissati sulle stoffe sotto l'influenza degli agenti naturali quali l'aria, l'umidità, la luce come dei varii agenti chimici sono state sin'ora poco studiate, benchè la loro conoscenza possa essere molto interessante e importante per giudicare della solidità dei colori, potendo inoltre fornire dei dati per l'analisi tintoriale. Così studiando l'azione dei composti ferrici sui varii bleu fissati su cotone, trovai una reazione, che serve a distinguere l'azzurro di indulina dagli altri bleu d'anilina, fondata sull'azione del cloruro ferrico, che cambia il colore della stoffa dal bleu al grigio-nero, mentre lascia inalterati gli azzurri d'anilina, di difenilamina, il bleu metilene. Gli stessi composti ferrici, il cloruro, il solfato servono a distinguere il bleu d'indaco dai precedenti, poichè l'indigotina sia in sostanza, come fissata sulle fibre, viene ossidata e decolorata dai composti ferrici, come venne da me dimostrato in un'osservazione relativa alla preparazione e assaggio dei mordenti di ferro (1), provando così erronea la reazione basata sull'impiego dell'indaco, indicata dai trattati di analisi chimica tecnica per riconoscere l'acido nitrico nei composti ferrici del commercio.

Brescia R. Istituto Tecnico.

(1) *Gazzetta Chimica* t. XIII, 1883.

Derivati dei due isomeri α e β naftolazobenzina;

del Dr. LUIGI MARGARBY.

Typke in un suo lavoro sui derivati del α naftolazobenzina (Berliner Berichte 1677, 10, 1580) dice di non aver potuto ottenere alcun derivato bromurato stabile per azione diretta del bromo sull' α naftolazobenzina e indica come mezzo possibile per riuscirvi di fare agire il nitrato di diazobenzina sul bromonaftol, ammettendo così che la sostituzione dell'alogeno, qualora avvenga, si produca nel gruppo naftol piuttosto che nel gruppo benzinico.

Come da mia precedente nota (1), essendo riuscito a preparare per bromurazione diretta il derivato monobromurato della β naftolazobenzina, dimostrando contemporaneamente che la sostituzione dall'alogeno avviene nel gruppo benzinico anzichè nel gruppo naftolico, e non potendomi persuadere d'una tale differenza di comportarsi dei due isomeri in presenza degli alogeni, tentai di preparare il derivato monobromurato del α naftolazobenzina nelle stesse condizioni, in cui ottenni il derivato bromurato corrispondente all'isomero β .

Preparai l' α naftolazobenzina, facendo agire il cloruro di diazobenzina con una soluzione alcalina di α naftol; la sostanza colorante ottenuta presenta tutti i caratteri del α naftolazobenzina descritta da Typke. Il colore lavato ripetutamente con acqua bollente, poi sciolto nell'acido acetico glaciale, si tratta a freddo con una soluzione acetica di bromo in quantità calcolata per ottenere un monoderivato; si separa così una massa cristallina bruna, mentre il liquido madre trattato con acqua non abbandona che poca materia colorante.

I cristalli ottenuti, lavati più volte con acqua per depurarli dall'acido bromidrico e piccola quantità di bromo rimasta incombinata, si fecero cristallizzare dall'alcool, ottenendo dei prodotti fusibili a temperature diverse, che mediante ripetute cristallizzazioni frazionate si arriva a separare in due parti, di cui una fusibile a 185° C e l'altra fra 195-196° C. Ambedue si presentano in cristalli microscopici a piccoli mammelloni solubili nell'acido

(1) *Gazzetta Chimica*, 1883, VIII, 438.

acetico, nella potassa caustica con colore rosso bruno nell'etere, benzina.

All'analisi diedero i seguenti risultati:

Cristalli fusibili a 185° (trovato)				calcolato per	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}=\text{N}\alpha\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \\ \text{ossia} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\alpha\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br.OH} \end{array} \right.$
I.	185° C	Br %	24,71		24,46
II.	195-196° C	"	24,63		"

Dunque l' α -naftolazobenzina dà come il suo isomero β -naftolazobenzina per bromurazione diretta un monoderivato in due modificazioni isomere, di cui una fusibile a 185° e l'altra a 195°-196°, corrispondenti probabilmente ai due isomeri α naftolazobenzina ammessi da Typke. Questo derivato inoltre pare abbastanza stabile, avendo sopportato la temperatura d'ebollizione dei liquidi, da cui cristallizzò, senza decomorsi.

Questi due derivati monobromurati dei due isomeri α e β naftolazobenzina presentano delle differenze marcate per rapporto alla loro solubilità nei vari solventi e al colore delle relative soluzioni; così la potassa caustica scioglie pochissimo il derivato β , mentre il derivato α vi è solubilissimo con color rossobruno: l'acido solforico concentrato scioglie il derivato β , dando una soluzione di colore rosso, mentre il derivato α dà una soluzione di color violetto-azzurro; la stessa differenza si osserva nel α e β naftolazobenzina e nei derivati solforici l'arancio di β naftol e l'arancio di α naftol commerciali sia in sostanze come fissati su lana e seta, per cui questa reazione coll'acido solforico sarebbe adatta per distinguere l'uno dall'altro questi due colori del commercio come per l'assaggio dei medesimi sulle stoffe. I due derivati monobromurati del β e α naftolazobenzina differiscono inoltre per la forma cristallina, poichè il primo cristallizza facilmente dall'alcool in lunghi aghi setacei di color rosso arancio, il secondo invece dà dei cristalli microscopici bruni difficilmente definibili.

Per determinare la posizione del bromo nella molecola ridussi il colore grezzo con stagno e acido cloridrico sino a decolorazione completa; dopo raffreddamento separai il liquido dalla massa cristallina bianca formatasi, trattai il medesimo con eccesso di potassa caustica per mettere le basi in libertà e assoggettai il tutto alla distillazione in una corrente di vapor d'acqua. Distillò un liquido lattiginoso misto a gocce oleose, che col raffreddamento si solidificarono in una massa cristallina, la quale sciolta

nell'alcool abbandonò per evaporazione dei cristalli ottaedrici brillanti fusibili a 66° C. di parabromanilina. Le acque madri assaggiate col cloruro di calce diedero colorazione violetta proveniente da piccola quantità d'anilina formatasi per la presenza di poca naftolazobenzina inquinata di derivato bromurato grezzo.

La massa cristallina formatasi nella riduzione si sciolse nell'acqua, si precipitò lo stagno con acido solfidrico e il liquido filtrato a caldo diede col raffreddamento dei cristalli, i quali trattati col metodo Liebermann e Jacobson (1) diedero del α naftochinone: quindi i prodotti della riduzione del α naftolazobenzol bromurato furono parabromanilina e conseguentemente amido α naftol.

Dunque l' α naftolazobenzina si comporta sotto l'azione diretta del hromo analogamente al suo isomero β naftolazobenzina, producendo un α naftolazomonobrombenzina. Me ne assicurai maggiormente, diazotando la parabromanilina e facendola agire sul α naftol; ottenni un prodotto, la cui identità col derivato precedente risultò dalla coincidenza perfetta del punto di fusione e degli altri caratteri fisici.

Nella mia nota preliminare sui derivati del naftolazobenzina accennava alla possibilità di sostituire nel β naftolazobromobenzina il bromo coll'ossidrile, trattandolo con potassa caustica, per arrivare ad un naftolazofenol: ora per quanto facessi variare le condizioni dell'esperienza non mi fu possibile di ottenere il corpo summenzionato, comportandosi il derivato bromurato come i derivati alogenici degli idrocarburi aromatici, in cui gli atomi degli alogeni, quando si trovano soli nel gruppo benzinico, difficilmente vengono sostituiti dall'ossidrile per diretto trattamento cogli alcali.

Mi riservo lo studio dell'azione di maggiori quantità di bromo sul β naftolazobenzina allo scopo di tentare la sostituzione del medesimo nel naftol ed arrivare così per riduzione ai bromo-amidonaftoli.

Ho già fatto agire due e tre molecole di bromo sul β naftolazobenzina ed ottenni delle sostanze coloranti che per riduzione mi diedero un miscuglio di mono, bi e tribromanilina, il che mi prova la formazione dei poliderivati.

Brescia, R. Istituto Tecnico.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CCXI, p. 35 *Moniteur Scientifique*, 1832 p. 774, *Berliner Ber.* (1881) 14, 1795,

**Seguito dello studio
sulla colorazione della fiamma dell'idrogeno**

del Prof. SAVERIO SANTINI

In una memoria precedente⁽¹⁾ indicai come l'idrogeno bruciando dia una fiamma variamente colorata. Continuando lo studio su tale colorazione ho trovato che con una sola e semplicissima esperienza si possono mettere in mostra i vari colori.

Per essere sempre più certo della purezza dell'idrogeno l'ho preparato mediante il formiato di potassio e potassa ($\text{COH.OK} + \text{KOH} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2$). Raccolto l'idrogeno in un'ampia campanina di 5 a 6 cent. di diametro e 20 cent. di lunghezza, tenuta colla bocca in basso, si appressa ad una fiamma, e dopo avvenuta l'accensione dell'idrogeno la s'inclina leggermente sino a portarla alla posizione orizzontale ed anche un pochino colla bocca più in alto; allora si vede una lingua luminosa in cui spiccatamente si distinguono i vari colori dell'iride. È un vero e completo spettro che si ottiene da un combustibile senza bisogno di prisma o di altro corpo rifrangente e dispersivo.

Così operando si mette assai bene in evidenza il color rosso che nella citata memoria notai che solo si poteva scorgere sotto speciali condizioni.

Nel seguito di queste esperienze mi è avvenuto più volte di notare che qualche colore sia più o meno sensibile, e talvolta qualcuno manchi, o non si renda visibile, specialmente il violetto e l'azzurro. Ed ho potuto verificare che ciò dipende dalla condizione dalla retina dell'osservatore, la quale quando sia stata impressionata da una luce troppo intensa del sole non è più sensibile a certi colori. Non basta adunque operare all'oscuro, ma bisogna che l'occhio sia rimasto per qualche tempo nell'oscurità, specie se si vuol distinguere le onde azzurre o violette, e massime nei giorni sereni.

Riflettendo intorno a questa colorazione mi vado sempre più persuadendo che essa non debba attribuirsi a qualche causa accidentale od estranea come d'ordinario si dice. La fiamma dell'idro-

(1) *Gazzetta chimica Italiana* t. XIV, 1884. p. 142.

geno (1) è pallidissima, e quando apparisce colorata o luminosa ciò deriva da corpi estranei che seco trascina, e che essendovi sospesi per entro diventano incandescenti ».

Finchè dalla combustione dell'idrogeno si aveva separatamente un colore o l'altro, o colori succedentisi, si poteva ancora manifestare il dubbio che tali colori potessero esser dovuti a corpi estranei che accompagnavano l'idrogeno, nonostante la purificazione, e i vari processi di preparazione; ma l'apparizione *simultanea* di tutti i colori dello spettro, e la loro regolare o normale disposizione mi pare possa essere sufficiente ad escludere ogni causa accidentale di colorazione. Ed invero ammessa la semplicità, o più generalmente la omogeneità dell'idrogeno, e la teoria etero-dinamica della luce e dei colori, la varia colorazione dell'idrogeno è una conseguenza necessaria di queste premesse. Si potrebbe cioè stabilire in generale che *una massa combustibile gassosa trovandosi in vario contatto col comburente, bruciando debba presentare i vari colori dell'iride.*

Partendo da questo principio esaminai attentamente la fiamma di altri combustibili, e se non ottenni la formazione di spettri completi come per l'idrogeno, ebbi però delle colorazioni che confermarono il detto principio.

L'ossido di carbonio brucia con fiamma azzurra, ma all'estremo della fiamma si presenta una colorazione rosso-violacea.

Il metano, preparato mediante la calcinazione dell'acetato di sodio e calce sodata, raccolto in *ampi* tubi e bruciato presenta vari colori che cambiano di posizione e di numero secondo il contatto dell'aria.

L'idrogeno solforato, preparato col solfuro d'antimonio ed acido cloridrico, ed il solfuro di carbonio presentano distintissimi tutti i colori dello spettro.

Altrettante interessanti riescono le esperienze fatte coi vapori di liquidi combustibili, alcole metilico, alcole etilico, alcole propilico, alcole amilico, etere etilico, acetato d'etilene, formiato d'etilene, idrato d'etilene o glicol, acetone, benzina ecc:

Per ottenere questi vapori pongo in fondo alla solita campanina alcune gocce di liquido, lo distendo lungo le pareti, e tenendo la campanina orizzontale appresso la sua bocca alla fiamma di una lampada ad alcole. Nasce la combustione del vapore formatosi, ed inclinando convenientemente la campanina nel suo

(1) Selmi. Enciclopedia chimica V, 7 pag. 61.

interno, isolato dalle sue pareti, si ha un disco luminoso di colore prevalentemente azzurro terminato alla periferia da una luce violacea. Se la bocca della campanina si porta al di sopra della fiamma ad alcole e ad una certa distanza, in modo che la fiamma in essa contenuta venga agitata e rimescolata dalla corrente ascendente di aria e di gas, si osservano nella fiamma del combustibile i vari colori dell'iride.

Se si deve giudicare da quanto si legge nei trattati di chimica più moderni, che si suppongono riassumere le condizioni presenti della scienza, la colorazione della fiamma dei suddetti gas e vapori dovrebbe essere solo *azzurra pallida*, ed un tal fatto mi pare che meriti di essere rettificato.

Macerata, luglio 84.

**Azione del cloro sul cimene dalla canfora
alla temperatura di ebollizione,
e intorno ad alcuni derivati della serie cuminica;**

del Dr. GIORGIO ERBERA

In una nota preliminare da me inserita a pag. 421 del vol. XIII della *Gazzetta Chimica Italiana*, annunciai come per l'azione del cloro sul cimene bollente si ottenesse del cloruro di cumile. In seguito ad ulteriore indagini potei assicurarmi che nel liquido bollente da 225°-229° (temperatura non corretta), insieme al cloruro di cumile, si trovano altri prodotti di sostituzione monoclorurata del cimene.

Questo liquido bollente a 225°-229° fu preparato nel modo seguente.

In un pallone della capacità di circa due litri e unito ad un refrigerante ascendente si fece bollire rapidamente 1 chilogrammo di cimene dalla canfora, mentre per un tubo che si apriva alla parte superiore del pallone stesso, giungeva con moderata velocità una corrente di cloro. Si arrestò la reazione allorchè il termometro, disposto in modo che il bulbo fosse vicino alla superficie del liquido, segnò 195°.

Il prodotto, dopo una serie di distillazioni frazionate, accompagnate da continuo sviluppo di acido cloridrico, diede tre porzioni distinte: l'una passante sotto i 195° e costituita quasi esclusivamente da cimene inalterato, l'altra a 225°-229° (circa 280 grammi), la terza oltre i 255°. Quest'ultima contiene prodotti di clorurazione troppo avanzata, ed infatti dopo distillazione con vapor d'acqua diede all'analisi numeri corrispondenti ad un miscuglio di mono e bichloroderivati del cimene.

Giova avvertire che durante l'azione del cloro sul cimene è d'uopo guardarsi dall'influenza diretta dei raggi solari, onde evitare l'accensione del cloro all'orifizio del tubo adduttore, il che importa la combustione completa dell'idrocarburo con deposito di carbone. Bisogna inoltre astenersi dal mettere in contatto i prodotti della reazione con cloruro di calcio, cloruro di zinco, etc,

sostanze tutte che, durante la distillazione, decompongono rapidamente ogni cosa, eliminando il cloro allo stato di acido cloridrico e lasciando come residuo una sostanza bruna vischiosa.

L'analisi della parte passante da 225°-229° diede i risultati seguenti che concordano colla teoria di un monocloroderivato del cimene.

I. Gr. 0,1683 di sostanza diedero gr. 0,1453 di AgCl.

II. Gr. 0,3410 di sostanza diedero gr. 0,8938 di CO₂ e grammi 0,2503 di H₂O.

III. Gr. 0,2474 di sostanza diedero col metodo di Vohlard 20,88 % di Cl.

IV. Gr. 0,1752 diedero gr. 0,1515 di AgCl.

Cioè in 100 parti:

	trovato				calcolato per un monocloroderivato del cimene
	I	II	III	IV	
Cl	21,35	—	20,88	21,28	21,07
C	—	71,48	—	—	71,22
H	—	8,15	—	—	7,71
					<hr/>
					100,00

È un liquido più pesante dell'acqua, incolore appena preparato, ma che col tempo ingiallisce; si decompone lentamente durante la distillazione, svolgendo acido cloridrico e lasciando sostanze vischiose.

Anche il cloruro di cumile, preparato mediante l'azione dell'acido cloridrico sull'alcool cuminico, bolle alla stessa temperatura (225°-229°) decomponendosi lentamente.

Allo scopo di determinare la posizione del cloro nel prodotto così ottenuto si cercò di ossidarlo secondo il metodo di Lauth e Grimaux (1). Perciò se ne posero in un palloncino a ricadere, 25 grammi con 35 grammi di nitrato di piombo sciolto in 250 grammi d'acqua. Si tralasciò la ebollizione allorché non si depose più cloruro di piombo, si agitò ripetutamente con etere e la soluzione eterea venne trattata con carbonato sodico il quale trasportò un miscuglio di acido cuminico e tereftalico, formatisi per ossidazione più avanzata. Il liquido eterico, dopo agitato con bisolfito sodico per separare l'aldeide, fu evaporato, e lasciò un residuo costituito dalla parte di cloroderivato sfuggito all'azione ossidante del ni-

(1) Bulletin de la Société Chimique 7, 106.

trato di piombo; non si potè però studiarlo perchè profondamente trasformato dai vapori nitrosi che si svolgono durante la reazione.

L'aldeide ricavata, decomponendo con carbonato sodico il composto col bisolfito, è un liquido che passa alla temperatura di ebollizione della aldeide cuminica (237°) della quale ha l'odore. Pare però che in questo prodotto insieme alla cuminica vi sia qualche altra aldeide isomera che lasci con maggior facilità ossidare ambedue le catene laterali, inquantochè per ossidazione a freddo con permanganato potassico in soluzione alcalina secondo R. Meyer (1), si ottenne sempre, accanto al cuminico, un altro acido infusibile, sublimabile, che si separò traendo partito della sua insolubilità nell'etere e che probabilmente non è altro che acido tereftalico.

In uguali condizioni l'aldeide cuminica dà solo tracce d'acido tereftalico.

L'acido cuminico fu caratterizzato dal punto di fusione (115°) e dalla sua composizione.

Gr. 0,2364 di sostanza diedero gr. 0,6325 di CO_2 e gr. 0,1602 di H_2O .

E in 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
C	72,97	73,17
H	7,53	7,82
O	19,50	19,51
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Per assicurarmi viemaggiormente dell'identità dell'acido così ottenuto col cuminico, lo nitrai ed ottenni infatti acido nitrocuminico fondente a 157° - 158° .

Da tutto questo si può concludere che il liquido da me ottenuto, per azione del cloro sul cimene, contiene del cloruro di cumile $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ perchè dà l'aldeide e l'acido corrispondente; necessariamente perciò il propile del cimene dovette trasformarsi in isopropile.

Constatata in tal modo la presenza del cloruro di cumile, e non avendo alcun indizio sulla natura degli altri prodotti che con

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, II, 790.

esso si trovano mescolati, credetti interessante lo studiare comparativamente l'azione di alcuni reattivi sul mio prodotto e sul cloruro di cumile puro preparato dall'alcool cuminico. Tale confronto fu effettivamente istituito, e si ebbero i risultati seguenti.

AZIONE DEL CALORE, DEL CLORURO DI CALCIO, DEL CLORURO DI ZINCO

Cloruro di cumile dall'alcool cuminico. Fu già fatto notare, come distillando il cloruro di cumile si sviluppi acido cloridrico; per sperimentare fino a qual punto andasse la decomposizione, lo si fece bollire per molte ore a ricadere, tralasciando allorchè lo sviluppo di acido cloridrico parve diminuire di molto.

La sostanza nera, picea rimasta nel palloncino venne disciolta nell'etere, e la soluzione eterea versata poco a poco in molto alcool agitando continuamente; si ottenne in tal modo la precipitazione d'una sostanza solida, polverosa, amorfa, di color giallo grigio, fusibile a 90° , bollente senza decomposizione al disopra di 360° , insolubile in alcool mentre si scioglie facilmente nell'etere, nella benzina, nel cloroformio, dando liquidi rossi con intensa fluorescenza verde. Questa sostanza una volta fusa, o distillata non solidifica più; per riaverla solida è d'uopo ridiscioglierla nell'etere e precipitarla con alcool.

Non contiene nè cloro, nè ossigeno e l'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2857 di sostanza risultarono gr. 0,9550 di CO_2 e gr. 0,2366 di H_2O .

E per 100:

	trovato	calcolato per l'idrocarburo $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$
C	91,16	90,91
H	9,04	9,09
	<hr/> 100,20	<hr/> 100,00

Per determinare la grandezza molecolare di questo idrocarburo, si ricorse alla sua densità di vapore operando col metodo di Meyer nei vapori di zolfo.

Da gr. 0,0982 di idrocarburo si raccolsero 10 cmc. d'aria, $t = 19^\circ$, $H = 735$ mm,75 (non corretta).

La densità trovata in tal modo rispettivamente all'aria è 8,6, mentre quella calcolata per la formula doppia $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ è 9,1. L'eli-

minazione di acido cloridrico è dunque avvenuta fra due molecole di cloruro di cumile secondo la equazione:



Dello studio della costituzione di questo idrocarburo non mi sono occupato, ma il modo più semplice per interpretare la sua formazione sarebbe l'ammettere l'eliminazione dell'acido cloridrico avvenuta fra il cloro della catena laterale d'una molecola e l'idrogeno del nucleo benzinico dell'altra. In tale ipotesi l'idrocarburo sarebbe un diisopropilidrantracene della formula:



che dò tuttavia con riserva.

Prodotto clorurato dal cimene. Si operò nello stesso modo come pel cloruro di cumile, salvo che il residuo piceo rimasto nel palloncino fu distillato invece che sciolto direttamente nell'etere. Passate poche gocce a temperatura relativamente bassa, questa sali rapidamente oltre i 360° ; si dovette allora togliere il termometro e passò un liquido bollente senza decomposizione, di color rosso scuro con intensa fluorescenza verde, il quale non solidificò nè per forte raffreddamento, nè dopo molti mesi di riposo. Sciolto nell'etere e precipitato con alcool si ottenne una sostanza solida affatto identica all'idrocarburo $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ precedentemente descritto, col quale coincide per caratteri e per composizione centesimale, come dall'analisi seguente:

Gr. 0,2472 di sostanza diedero gr. 0,8256 di CO_2 e gr. 0,2069 di H_2O .

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per l'idrocarburo $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$
C	91,09	90,94
H	9,80	9,09
	<hr/> 100,89	<hr/> 100,00

La formazione di questo idrocarburo condensato avviene molto rapidamente sotto l'influenza di alcune sostanze, anche se introdotte in piccolissima quantità, ad es: il cloruro di calcio e meglio ancora quello di zinco. Anche lo zinco metallico agisce nello stesso modo, probabilmente perchè si forma prima del cloruro di zinco.

L'idrocarburo introdotto poco a poco nell'acido nitrico fumante

(densità 1,52) raffreddato con acqua, vi si discioglie con leggiero rumore e poco sviluppo di vapori nitrosi; l'aggiunta d'acqua determina la separazione d'una sostanza grigia, amorfa, azotata, insolubile nell'alcool e nell'etere, solubile nel cloroformio, simile nell'aspetto all'idrocarburo primitivo dal quale però si distingue per la sua insolubilità nell'etere. Si approfittò di tale proprietà per purificare il nuovo composto, il che si ottenne disciogliendolo nel cloroformio e versando la soluzione nell'etere.

La nuova sostanza è un binitroderivato dell'idrocarburo $C_{20}H_{24}$ corrispondente alla formula greggia $C_{20}H_{24}N_2O_4$ come dalla determinazione d'azoto seguente:

Gr. 0,3647 di sostanza dettero cmc. 24,5 d'Az alla temperatura di 12° ed alla pressione di 747 mm. 8 e per 100:

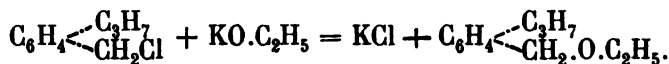
	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}N_2O_4$
N	7,88	7,91

Questo nitroderivato riscaldato si decompone, deflagra lasciando del carbone spugnoso.

AZIONE DELLA POTASSA ALCOOLICA

Cloruro di cumile dall'alcool cuminico. Facendo bollire con potassa alcoolica satura il cloruro di cumile, si riesce ad eliminare tutto il cloro, e si ottiene come risultato finale un liquido bollente a 227° (temperatura non corretta) il quale è etere cumiletico

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} O.C_2H_5$ corrispondente all'etere benziletilico ottenuto nello stesso modo da Cannizzaro (1) partendo dal cloruro di benzile. Esso si forma secondo l'equazione:



L'analisi infatti diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,3178 di sostanza risultarono gr. 0,9386 di CO_2 e gr. 0,2924 di H_2O .

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} O.C_2H_5$
C	80,55	80,90
H	10,22	10,11
O	9,23	8,99
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

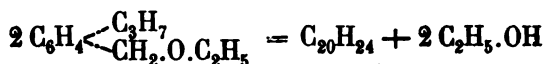
(1) Nuovo Cimento 3, 397.

Lo stesso etere cumiletilico si forma riscaldando a 100° in tubo chiuso con alcool assoluto il cloruro di cumile.

È un liquido di odore grato di frutta, più leggero dell'acqua, bollente a 227°.

Versandolo goccia a goccia in acido solforico concentrato si forma tosto una sostanza semisolida, insolubile nell'acido stesso, la quale si raccoglie dopo aver allungato con acqua. Essa si scioglie nell'etere e viene precipitata dall'alcool dalla soluzione così ottenuta, sotto forma d'una sostanza giallo grigia, amorfa la quale è, secondo ogni probabilità, identica all'idrocarburo condensato $C_{20}H_{24}$ di cui presenta tutti i caratteri.

L'etere cumiletilico fatto bollire con un frammento di cloruro di zinco o di cloruro di calcio si decompone; rimane nel palloncino una sostanza vischiosa, fluorescente, la quale è probabilmente sempre lo stesso idrocarburo $C_{20}H_{24}$, mentre nel liquido distillato si può facilmente constatare l'alcool, colla reazione di Lieben (formazione di iodoformio in presenza di soda e di iodio). La decomposizione avviene secondo l'equazione.



Prodotto clorurato dal cimene. Nè colla potassa alcoolica, nè coll'etato sodico si riuscì ad eliminare tutto il cloro. Risultò un liquido costituito manifestamente dal miscuglio di varie sostanze e che sottoposto a distillazione frazionata in un apparecchio a bolle piuttosto alto, diede dopo numerose rettificazioni due parti distinte: l'una (A) bollente a 192°, l'altra (B) bollente a 226°-228°.

La prima (A) non contiene nè cloro nè ossigeno, e dette all'analisi risultati concordanti con un idrocarburo della formula $C_{10}H_{12}$.

Da gr. 0,2902 di sostanza risultarono gr. 0,9336 di CO_2 e gr. 0,2392 di H_2O .

E per 100:

	trovato	calcolato per l'idrocarburo $C_{10}H_{12}$
C	90,56	90,91
H	9,16	9,09
	<hr/> 99,72	<hr/> 100,00

È un liquido incolore, di odore aromatico e pungente, ossidato a freddo con permanganato potassico in soluzione alcalina dà

acido paratoluico; addiziona bromo, senza sviluppo di acido bromidrico, per convertirsi in un bromoderivato molto instabile, il quale si decompone lentamente già a temperatura ordinaria emettendo acido bromidrico.

Questi caratteri e la sua composizione centesimale tendono a farlo considerare come un parapropilentoluene $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C_3H_5 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ omologo superiore dello stirolo, col quale ha comune la proprietà di polimerizzarsi molto facilmente. Della sua costituzione dirò alla fine della memoria.

Pel contatto prolungato con cloruro di calcio, si converte già a freddo in un polimero solido, il quale, lavato successivamente con alcool e con etere, si presenta sotto l'aspetto d'una sostanza bianca, inodora, di apparenza amilacea, pochissimo solubile nell'alcool, un po' più nell'etere, meglio nel cloroformio.

Una determinazione di densità di vapore fatta coll'apparecchio di Meyer alla temperatura di ebollizione dello zolfo, dette i risultati seguenti:

Da gr. 0,899 di sostanza si raccolsero cmc. 19,3 d'aria: essendo $t = 16^\circ,5$ ed $H = 740$ mm. 65 (non corretta).

Ne risulta come densità rispetto all'aria il numero 4,0 il quale si avvicina a 4,5, densità calcolata per la formula semplice $C_{10}H_{12}$, e che dimostra come il detto polimero non possa esistere allo stato di vapore ma ricostituisca l'idrocarburo primitivo $C_{10}H_{12}$. Infatti si poté constatare che per distillazione ridà l'idrocarburo $C_{10}H_{12}$ bollente a 192° .

Per tale sua proprietà corrisponde al metastirolo di Berthelot il quale, come è noto, distillato dà stirolo. È inutile poi avvertire come questo polimero $nC_{10}H_{12}$ nulla abbia di comune coll'idrocarburo condensato $C_{20}H_{24}$ derivante dal cloruro di cumile.

Per ciò che riguarda la porzione (B), bollente da 226° - 228° , essa è costituita in massima parte da etere cumiletilico, come mi sono assicurato confrontandola coll'etere puro; com'esso si decompone per opera del cloruro di zinco e di quello di calcio dando dell'alcool, viene polimerizzata dall'acido solforico con formazione dell'idrocarburo $C_{20}H_{24}$. Contiene però molto cloro, il quale proviene da un monocloroderivato del cimene non attaccato dalla potassa alcoolica nelle molteplici condizioni in cui si fece l'esperienza, che non ho potuto isolare, ma sul quale ritornerò alla fine della memoria.

NITRAZIONE DEL LIQUIDO RISULTANTE DALL' AZIONE
DELLA POTASSA ALCOOLICA

Etere cumiletilico dal cloruro di cumile. Si operò versando goccia a goccia il liquido da nitrare nell'acido nitrico di densità 1,51. La reazione è molto violenta per cui si deve raffreddare con acqua; si adoperarono 50 cmc. d'acido nitrico per volta, tralasciando allorquando le gocce si scioglievano con poco rumore e incominciava a notarsi con una certa evidenza lo sviluppo di vapori nitrosi. Il liquido oleoso che si separò trattando con acqua, venne lavato con carbonato sodico allo scopo di disciogliere qualche acido eventualmente formatosi, e fu distillato col vapor d'acqua. Passò un liquido denso che si riconobbe essere aldeide nitrocuminica e che cristallizzò parzialmente per l'aggiunta d'un cristallo di aldeide nitrocuminica ordinaria.

Se invece di adoperare l'acido nitrico fumante, si usa del miscuglio nitrico-solforico, e si osservano tutte le precauzioni indicate da Lippmann e Strecker (1) e da Widmann (2) per la nitratura del cuminol, si ha direttamente per precipitazione con acqua l'aldeide nitrocuminica solida.

Per accertarmi poi che il rimanere allo stato liquido dipende da prodotti secondari che si formano pel diverso modo di operare, volli anche sperimentare l'azione dell'acido nitrico solo sul cuminol, operando come s'era fatto per l'etere cumiletilico. Ottenni difatti in tal modo un'aldeide liquida la quale non solidificò che dopo una distillazione con vapor d'acqua.

Etere cumiletilico contenente cloro dal cimene. Come s'è visto, nel paragrafo che tratta dell'azione della potassa alcoolica sul miscuglio di cloroderivati ottenuti per clorurazione diretta del cimene, il liquido bollente a 226°-228° è costituito da etere cumiletilico e da un prodotto clorurato indecomponibile dalla potassa alcoolica, nelle condizioni almeno in cui si fece l'esperimento.

Nitrando questo liquido coll'acido nitrico solo ed operandone la purificazione come nel caso dell'etere cumiletilico dall'alcool cuminico, si ottenne una sostanza oleosa, la quale si combinò con bisolfito sodico. La combinazione col bisolfito venne lavata con alcool ed etere, e decomposta con carbonato sodico; si pose in li-

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **12**, 76.

(2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **15**, 167.

bertà un'aldeide azotata, non contenente cloro, la quale non solidificò nè a bassa temperatura nè per aggiunta d'un cristallo di aldeide nitrocuminica ordinaria.

All'analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti da un'aldeide nitrocuminica, vale a dire:

I. Gr.0,8117 di sostanza diedero gr.0.7118 di CO_2 e gr.0,1676 di H_2O .

II. Gr.0,3888 di sostanza diedero cmc. 25,25 di N, essendo $t=12^\circ$, $H=741$ mm. 5

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{COH} \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$
C	62,28	62,18
H	5,97	5,70
N	7,57	7,25
O	24,18	24,87
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Quest'aldeide, benchè liquida, ossidata con permanganato potassico a freddo in soluzione alcalina, diede solamente acido nitrocuminico ordinario, che fu caratterizzato per la sua solubilità e pel punto di fusione (158°). L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,4025 di sostanza risultarono gr. 0,8508 di CO_2 e gr. 0,1957 di H_2O .

E per 100:

	trovato	calcolato per $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$
C	57,42	57,41
H	5,40	5,26

Se invece di nitrare il liquido bollente a 226° - 228° , si opera addirittura sul prodotto greggio dell'azione della potassa alcoolica, il quale contiene in più il parapropilentoluene $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, si ottiene insieme all'aldeide nitrocuminica, una sostanza solida, azotata che si può separare nel modo seguente. Dopo aver precipitato con acqua e lavato con carbonato sodico, il miscuglio dei nitroderivati, e prima di distillarlo con vapor d'acqua, lo si tratta con alcool. Questo determina la separazione d'una sostanza semiliquida, la quale poi solidifica interamente, e che è probabilmente un nitro-

derivato dell'idrocarburo polimero $n\text{C}_{10}\text{H}_{12}$; non si potè però studiarlo perchè in quantità insufficiente.

Pare che la reazione per la quale dall'etere cumiletilico si passa all'aldeide nitrocuminica sia generale: infatti operando nello stesso modo sull'etere benziletilico $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, risultò aldeide benzoica. In questo caso però non è avvenuta la sostituzione del nitrile, cosa del resto naturale, quando si pensi che l'acido nitrico da solo non è capace di dare coll'aldeide benzoica i nitroderivati corrispondenti.

CONCLUSIONE

Fermando più specialmente la nostra attenzione sul modo di agire della potassa alcoolica sul liquido proveniente dalla clorurazione diretta del cimene, e notando inoltre che, nelle stesse condizioni, il cloruro di cumile dà esclusivamente etere cumiletilico, si è condotti ad ammettere nel suddetto liquido bollente a $225^\circ\text{--}229^\circ$ la esistenza di tre cloroderivati del cimene.

L'uno è il cloruro di cumile il quale con potassa alcoolica dà l'etere cumiletilico; l'altro dà per eliminazione di acido cloridrico l'idrocarburo non saturo $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ della serie dello stirolo; il terzo rimane inalterato.

Per ciò che riguarda quest'ultimo, l'ipotesi più semplice per spiegare la sua resistenza all'azione della potassa alcoolica, sarebbe il supporre che la sostituzione del cloro sia avvenuta nel nucleo, ma a ciò si oppone il fatto che ossidando con acido nitrico allungato il prodotto dell'azione della potassa alcoolica, separato per distillazione dall'idrocarburo $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, si ottennero, dopo prolungata ebollizione, acidi non contenenti cloro, mentre si potè chiaramente constatare la formazione d'acido cloridrico libero.

Esclusa in tal modo la presenza del cloro nel nucleo, e dovendola perciò necessariamente ammettere nel propile, ho cercato di vedere se dal diverso modo di comportarsi verso la potassa alcoolica, di questo cloroderivato, che non viene alterato, e di quello che nelle stesse condizioni fornisce facilmente l'idrocarburo $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, si potesse avere qualche indizio sul posto occupato dall'alogene nel propile.

La letteratura infatti presenta alcuni casi di resistenza diversa all'azione della potassa alcoolica, tanto in idrocarburi aromatici sostituiti, contenenti l'alogene nelle catene laterali, quanto in composti della serie grassa, ma da ciò che mi risulta, i pochi fatti

che si conoscono riguardano solo le combinazioni seguenti, le quali appartengono tutte alla classe delle sostanze non sature. Vale a dire:

Gli α e β cloro e bromostiroli:

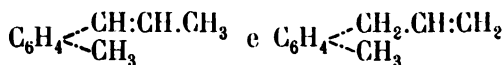


Gli α e β cloro e bromopropileni:



Questi casi adunque riguardando solamente prodotti non saturi; qualsiasi ipotesi destinata a stabilire la posizione del cloro nel propile sarebbe priva di solido fondamento, tanto pel cloroderivato che resiste all'azione della potassa alcoolica, quanto per quello che perde il cloro dando l'idrocarburo $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$.

Su quest'ultimo però si possono fare ancora alcune considerazioni. Qualunque sia il posto occupato dall'alogene nel propile, ponendo mente alle leggi che regolano l'eliminazione del cloro sotto forma d'acido cloridrico in una catena a più atomi di carbonio, si vede che la potassa alcoolica può dare origine a due soli idrocarburi non saturi corrispondenti alla formula greggia $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ cioè:



A quale dei due appartenga l'idrocarburo da me descritto, per ora non mi è dato decidere; spero però arrivarvi aggiungendo acido bromidrico e facendo di nuovo agire la potassa alcoolica. È evidente che nel caso della prima formula si deve riottenere l'idrocarburo primitivo, nel caso della seconda ancora l'idrocarburo

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ isomero con quello da cui si è partiti.

Riassumendo adunque, nel liquido bollente a 225° - 229° v'è cloruro di cumile più due derivati per sostituzione nel propile.

Il cloruro di cumile $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ per ebollizione, e molto più rapidamente sotto l'influenza di alcune sostanze, zinco, cloruro di zinco, cloruro di calcio, dà l'idrocarburo $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ che distilla inalterato e dal quale fu anche ottenuto un binitroderivato $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Per l'azione della potassa alcoolica il cloruro di cumile dà etere

cumiletilico $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C_3H_7 \\ \nwarrow CH_2 \end{smallmatrix} O.C_2H_5$ che per nitr azione si trasforma in aldeide nitrocuminica.

Uno dei derivati $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C_3H_6Cl \\ \nwarrow CH_3 \end{smallmatrix}$ dà colla potassa alcoolica il parapropilentoluene $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C_3H_5 \\ \nwarrow CH_3 \end{smallmatrix}$ nel quale si lascia indeciso il posto del doppio legame. Da questo si ottiene un polimero $nC_{10}H_{12}$ il quale ridà per distillazione l'idrocarburo primitivo.

L'altro cloderivato $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C_3H_6Cl \\ \nwarrow CH_3 \end{smallmatrix}$ resiste alla potassa alcoolica nelle condizioni nelle quali ho operato.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università; giugno 1884.

Sopra alcuni nuovi composti del bismuto;

di A. CAVAZZI.

Questo è il sunto di una breve memoria che lessi all'Accademia delle Scienze di Bologna nella sessione ordinaria (23 dicembre 1888).

Citrato neutro di bismuto $BiC_6H_5O_7$. In essa memoria ricordai in primo luogo le esperienze e i processi conosciuti e praticati per ottenere il citrato di bismuto, che io preparo facendo semplicemente bollire una soluzione di acido citrico con nitrato di bismuto in polvere, impiegando gr. 1 di detto acido per ogni grammo di bismuto. Nella reazione accade che il nitrato prima si discioglie, ma poco dopo nel liquido bollente si depone un corpo bianco granuloso, che bisogna far bollire due o tre volte con soluzione diluita di acido citrico, e lavare in seguito con acqua fredda.

I risultati dell'analisi conducono alla formola del citrato neutro, escludendo in questo precipitato la esistenza del radicale bismutile.

Citrato basico di bismuto $BiC_6H_5O_7 \cdot 4BiO_3H_3$. È noto che il citrato di bismuto si discioglie facilmente nell'ammoniaca formando un citrato ammoniacale a cui venne attribuita la formola $BiC_6H_5O_7$.

$\text{AzH}_3.\text{OH} + \text{Aq}$: ma non era stato osservato che sottoponendo al calore questa soluzione alcalina, prima ancora che il liquido giunga all'ebollizione, si ottiene un corpo bianco gelatinoso, insolubile nell'acqua, il quale si ridiscioglie se l'ebollizione viene protratta per mezz'ora circa. Il corpo bianco, lavato a lungo con acqua fredda, è un citrato basico, della formola qui sopra indicata, solubile nell'acido cloridrico e nell'acido citrico.

Citrati di bismuto e di ammonio. Ho fatto bollire entro matraccini di vetro 3 soluzioni ammoniacali contenenti ciascuna gr. 3 di citrato neutro di bismuto: una per lo spazio di 1 ora, un'altra di 3 ore e la terza di 8 ore. Una quarta soluzione fu svaporata sotto campana di vetro alla temperatura ordinaria in aria secca: dopo tre giorni polverizzai il residuo e lo rimisi nelle condizioni di prima per altri due giorni. Determinando poscia il bismuto, l'acido citrico e l'ammoniaca nei liquidi che rimasero nei matraccini nelle tre prime esperienze e nel residuo della quarta, sono stato condotto ad ammettere l'esistenza di due citrati ammoniacali: cioè il *citrato di bismutite biammonico*, e quindi neutro $\text{BiO}(\text{AzH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, e il *citrato di bismutite e di ammonio acido* $\text{BiO}.\text{AzH}_4.\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$.

In questi esperimenti ho osservato: che in causa del riscaldamento si depone da prima il citrato basico di bismuto che poi si ridiscioglie: in secondo luogo che il liquido dei matraccini resta dopo sempre limpido, assumendo reazione acida la quale va mano aumentando di intensità: infine che la quantità di ammoniaca che resta nella soluzione, dopo aver fatto bollire il citrato ammoniacale per 8 ore, più quella che occorre per togliere questa acidità si approssima molto a 34 per 210 di bismuto esistenti nella soluzione medesima.

Ammettendo i due citrati ammoniacali non solo si spiegano i fatti ora accennati, ma la loro esistenza è in certo qual modo subordinata al grado di basicità dell'acido citrico, e alla speciale tendenza del bismuto a formare sali col radicale bismutite.

Il citrato di bismutite e di ammonio acido, non sarebbe altro che il composto descritto nell'Union Pharmaceutique (annata 1867, p. 17), ed al quale venne assegnata la formola $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7.\text{AzH}_5\text{O} + \text{Aq}$. Non meno certa però è la esistenza dell'altro composto, quantunque instabile. Entrambi sono sostanze bianche, solubili nell'acqua e non cristallizzabili.

Fosfato basico di bismuto $\text{Bi}_3\text{Ph}_2\text{O}_{17} = 2\text{BiPhO}_4.3\text{Bi}_2\text{O}_3 = 2(\text{BiO})_3\text{PhO}_4.\text{Bi}_2\text{O}_3$. Ottengo questo nuovo sale basico versando a

goccia a goccia una soluzione ammoniacale e diluita di gr. 6 di citrato di bismuto, in un'altra di gr. 10 di fosfato di sodio sciolto in 150 cc. di liquido, formato con 100 cc. di acqua e 50 cc. di ammoniaca, agitando di continuo. e operando alla temperatura ordinaria. Qualora si procedesse all'inverso, precipita un miscuglio di citrato e di fosfato basici, mentre se il fosfato alcalino è in grande eccesso rispetto al citrato di bismuto, si ottiene sempre un corpo puro di composizione ben definita ed invariabile. Il precipitato deve essere lavato a lungo con acqua bollente.

Questo fosfato basico è un corpo bianco in polvere finissima, insolubile nell'acqua, solubile nell'acido cloridrico, nell'acido nitrico ed anche nell'acido citrico. Col disseccamento non si agglomera, e calcinato diviene giallo e ritorna bianco quando si raffredda. È di difficilissima fusione e di facile riduzione.

Questo composto è analogo al noto fosfato di antimonio $\text{Sb}_8\text{Ph}_2\text{O}_{17}$, il quale è uno dei prodotti che sono stati ottenuti trattando con acqua il corpo cristallino che si ha sciogliendo l'ossido di antimonio nell'acido fosforico.

Arseniato basico di bismuto $\text{Bi}_8\text{As}_2\text{O}_{17} = 2\text{BiAsO}_4.3\text{Bi}_2\text{O}_3 = 2(\text{BiO})_3\text{AsO}_4.\text{Bi}_2\text{O}_3$. Questo composto analogo per proprietà e costituzione al fosfato basico $\text{Bi}_8\text{Ph}_2\text{O}_{17}$, si ottiene nella stessa maniera e nelle stesse condizioni, adoperando soltanto una quantità di arseniato di potassio uguale a quella del fosfato di sodio. Il precipitato si lava a lungo con acqua bollente.

Esso è un corpo bianco piuttosto gelatinoso, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi cloridrico e nitrico: è di difficile fusione e di facile riduzione: col riscaldamento assume color giallo e ritorna bianco quando si raffredda.

Il Duflos ritiene di aver preparato l'azotato basico $\text{Bi}_8\text{Az}_2\text{O}_{17}$ simile per composizione atomica ai due composti precedenti. I tentativi fatti per produrre il medesimo corpo con un processo analogo a quello che diede origine al fosfato e all'arseniato basici di bismuto riuscirono infruttuosi, in causa della differenze di proprietà e di costituzione che esistono fra i nitrati ed i fosfati e gli arseniati. Per la medesima ragione non sono giunto ad ottenere l'antimoniato basico $\text{Bi}_8\text{Sb}_2\text{O}_{17}$.

A questo proposito aggiungerò di aver intrapreso lo studio degli antimonati di bismuto, e di aver già ottenuti, mediante la soluzione di citrato di bismuto ammoniacale, due sali ben definiti che descriverò in altro lavoro.

**Sulle costanti capillari
dei liquidi al loro punto di ebollizione**

Memoria di ROBERTO SCHIFF

Nelle investigazioni sulle proprietà fisiche delle sostanze chimicamente definite, gli osservatori si sono fino ad oggi quasi esclusivamente rivolti allo studio delle proprietà ottiche e termiche dei composti, mentre certe altre manifestazioni fisiche, tra le quali la coesione dei liquidi ed i fenomeni di capillarità in ispecie, rimasero alquanto abbandonate.

Non dico certamente che dal punto di vista puramente fisico-matematico questo complesso di fenomeni sia insufficientemente studiato ed elaborato, di questo fanno prova le estese ricerche matematiche sulla teoria dei fenomeni capillari di Laplace, di Poisson e di altri; ma dallo studio sperimentale di questi stessi fenomeni, in parte a causa del ristretto numero di osservazioni fatte, in parte per metodi disadatti seguiti, poco o niente si è potuto rilevare sulla dipendenza dei fenomeni capillari dalla natura e la costituzione molecolare delle sostanze.

Gli osservatori che principalmente si sono occupati della determinazione delle costanti capillari dei liquidi sono Gay-Lussac, Frankenheim (1), Brunner, Hagen, Wolf, Wilhelmy, Béde, Mendelejeff ed alcuni altri. I primi tre hanno determinato per un piccolo numero di liquidi la diminuzione che subisce col crescere della temperatura, l'ascensione dei liquidi in tubi capillari, mentre gli altri osservatori hanno esteso le loro ricerche a molte altre sostanze, misurando però le ascensioni solo a temperature affatto arbitrarie, sia dell'ambiente o a 15 o 20 gradi. Ciò non ostante essi fecero alcuni tentativi per scoprire delle relazioni tra i fenomeni studiati e le altre proprietà delle sostanze.

Secondo Frankenheim i liquidi rifrangono tanto più energicamente la luce quanto più la loro Sinafia (S) è debole. Questa sinafia è misurata dal peso di liquido sollevato da un disco, espresso in milionesimi di atmosfera. Chiamando (segua la sua no-

(1) Tutte le note bibliografiche si trovano riunite alla fine della Memoria.

menclatura) d la densità del liquido, n l'indice di rifrazione, n^2-1 il potere rifrangente, egli ammette

$$\frac{S (n^2-1)}{d} = \text{Const.}$$

Formola che oggi si scriverebbe $\frac{S (n^2-1)}{d} = \text{Const}$, oppure secondo recentissime ricerche:

$$\frac{S (n^2 - 1)}{(n^2 + 2) d} = \text{Const.}$$

In questa espressione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ è insensibile alle variazioni di temperatura, mentre S decresce col crescere di quest'ultima, il che spiega la difettosa costanza del prodotto.

Però può benissimo darsi che per ogni liquido esista una certa temperatura alla quale il valore di S sia tale che moltiplicato per il relativo $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ dia una data costante; ossia una temperatura alla quale

$$S = \frac{\text{Const} (n^2-2)d}{n^2-1}$$

Wilhelmy in un esteso lavoro sui coefficienti di capillarità di molti liquidi organici, giunge ad una serie di conclusioni, le quali però, come egli stesso riconosce, soffrono non poche eccezioni. Egli cerca di determinare le variazioni del valore $\frac{a^2 s}{2}$ (peso di liquido sollevato dall'unità di lunghezza della linea di contatto tra il liquido e la parete solida) cagionate da date differenze nel peso molecolare delle sostanze, senza preoccuparsi se le sostanze messe a confronto siano fisicamente e chimicamente confrontabili. Ho ragione di credere che due sole delle sue nove conclusioni siano sostenibili, mettendosi però per le osservazioni in certe condizioni fisiche affatto arbitrarie, mentre si mostrano difettose, appena si variano queste condizioni per accostarsi ad un qualche punto di confrontabilità fisica.

Tralascio di parlare a lungo di un lavoro di J. J. Waterston il quale chiamando:

n = l'innalzamento capillare in un tubo di un millimetro di diametro

m = il peso molecolare

d = il peso specifico

c = il calorico di evaporazione del liquido, trova:

$$\frac{n}{4} \sqrt[3]{\frac{m}{d}} \cdot C = \text{Const.}$$

Una critica di questo lavoro fatta da Quinke si trova nei *Fortschritte der Physik* XIV.

Bartoli in un lavoro puramente teorico crede di aver trovato che per i liquidi, il quoziente della costante capillare a^2 , per il prodotto della densità e del calorico specifico sia costante. Ossia:

$$\frac{a^2}{cd} = \text{Const.}$$

Le cifre fornite dall'Autore non valgono a sostenere questo assunto, giacchè questo quoziente varia tra 10,5-18,6, come ciò non potrebbe aspettarsi diversamente quando si consideri che a^2 e d corrispondono a temperature qualsiasi, di solito quelle dell'ambiente, mentre c è il calorico specifico medio tra limiti diversissimi di temperatura. Ma anche prendendo queste costanti fisiche al punto di ebollizione dei diversi liquidi e introducendo il calorico specifico vero a queste stesse temperature, non si verifica alcuna costanza del quoziente accennato (1).

Mendelejeff finalmente, studiando le costanti capillari di una lunga serie di sostanze giunge alle seguenti conclusioni sulle variazioni che mostra la coesione molecolare (Pa^2d).

P = peso molecolare a^2 = coefficiente capillare

d = densità.

1) La coesione molecolare di sostanze omologhe cresce col salire nella serie.

2) Sostanze isomere hanno circa la stessa coesione molecolare.

3) La coesione molecolare di un composto non è uguale alla somma delle coesioni dei suoi componenti.

Anche Quinke ha fatto una serie di esattissimi studi sulle costanti capillari dei liquidi organici e specialmente di metalli e di sali fusi.

Questa enumerazione dei lavori fatti sulle manifestazioni della pressione di coesione nei liquidi è tutt'altro che completa. Avrei

(1) Faccio osservare che per quasi tutte le sostanze che formano il materiale sperimentale della presente Memoria, io conosco il calorico specifico vero o elementare al loro punto di ebollizione.

potuto citare anche molti altri autori come Schleiermacher, Röntgen, Simon, Buliginsky, Valson, Decharme ed altri, ma i risultati di questi scienziati non stanno in alcun rapporto diretto colle quistioni che più specialmente saranno discusse nella presente Memoria.

Il risultato utile di tutti questi studi per la penetrazione del nesso che lega i fenomeni della capillarità alla composizione delle diverse sostanze, è rimasto piccolissimo, quasi nullo, ed io non credo di errare attribuendo questo insuccesso alle condizioni fisiche affatto arbitrarie ed incomparabili, nelle quali le diverse sostanze furono studiate e comparate. Infatti sappiamo quanto siano variabili colla temperatura le costanti capillari. Esse decrescono coll'aumentare di quest'ultima fino a diventare nulle ai punti critici dei liquidi. Il confrontare dunque le costanti dei diversi liquidi a temperature uguali (riguardo al nostro termometro) non potrà mai dare risultati soddisfacenti, perchè i liquidi studiati non si troverebbero in istati fisici simili ed il metodo migliore per far progredire ricerche di questo genere, sarà sempre quello che più soddisfarà alla condizione della confrontabilità fisica dei dati sperimentali.

In tesi generale si può dire che solo al loro punto critico due liquidi sono esattamente confrontabili e che a questo punto bisogna confrontarne le proprietà, ma per il caso speciale delle costanti capillari, questo non è applicabile, perchè come già dissi, alla temperatura critica sparisce nei liquidi quasi ogni traccia di coesione e la loro elevazione in tubi capillari diventa zero, come anche il menisco si fa perfettamente piano. Si potrebbe forse trovare altre temperature confrontabili per le diverse sostanze, dividendo in parti proporzionali la distanza che separa il punto critico del corpo dallo zero assoluto, ma questo metodo, nel caso delle costanti capillari incontra serissime difficoltà pratiche che ho cercato di superare senza essere per ora riuscito in modo soddisfacente.

Ho perciò tentato un'altra strada.

Teoreticamente non si può ammettere che i diversi liquidi al loro punto di ebollizione siano in condizioni fisiche perfettamente confrontabili, giacchè la pressione che devono superare colla loro tensione di vapore è arbitrariamente messa uguale ad una atmosfera, e le velocità delle quali vi debbono essere animate le particelle saranno inversamente proporzionali al peso delle particelle stesse. Ciò nonostante, gli estesi studi sui cosiddetti volumi mole-

colari dei liquidi, riferiti al loro punto di ebollizione, eseguiti da Kopp, da me stesso e da altri hanno dimostrato che esiste certamente una marcata analogia di stato e confrontabilità fisica, tra i liquidi al loro punto di ebollizione, giacchè in queste condizioni e per le diverse sostanze, ad una data differenza o variazione nel peso molecolare, corrisponde una data differenza o variazione nel volume trovato seperimentalmente.

Questa considerazione mi ha spinto a scegliere come temperatura di confronto quella dell'ebollizione e a confrontare tra loro le costanti capillari delle sostanze determinate a queste stesse temperature.

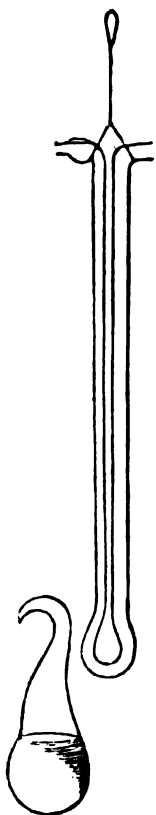
L'unico metodo praticamente seguibile per fare simili determinazioni consiste nell'impiegare un tubo ad U a branche di diverso diametro riempito di liquido e sospeso nel vapore dello stesso liquido bollente. Dalla differenza di livello delle colonne nei due tubi si può, con facilità, calcolare le diverse costanti capillari.

Due sono le forme che può avere un tale tubo ad U. O una delle sue branche deve essere tanto larga da fare sparire qualunque effetto di capillarità in essa, o tutte due debbono essere abbastanza strette da potere assumervi verificata la legge della proporzionalità inversa del diametro e dell'altezza di ascensione in tubi cilindrici. Secondo la mia esperienza quest'ultimo metodo è il solo qui adoperabile.

Il tubo impiegato per le mie ricerche ha la forma e 'a grandezza date dall'unito disegno. Nel costruirlo ho adoperato la massima cura per avere le due branche perfettamente calibrate e di sezione circolare, potendo i menischi dei liquidi occupare posizioni differenti senza che per questo dovessero variarne le dimensioni.

Una cinquantina di pezzi di tubi di diversi diametri furono calibrati esattamente mediante la propulsione di un piccolissimo filo di mercurio osservato e misurato colla macchina divisoria, e sette o otto pezzetti furono trovati di calibro regolare in tutti i punti. Per assicurarmi della sezione circolare di questi tubi, essi furono fissati in posizione orizzontale davanti al cannocchiale a forte ingrandimento del mio catetometro che munito di oculare micrometrico lasciava determinare facilmente il diametro interno dei tubi. Non lo determinai in misura assoluta, ma determinai solamente quanti giri del tamburo graduato e quanti centesimi di giro erano necessari per portare i due fili paralleli mobili all'esatta coincidenza coi bordi interni della sezione del tubo, indi facendo girare il tubo intorno al suo asse orizzontale si verificava

per alcune posizioni se rimanevano coincidenti gli orli interni del tubo coi fili dell'oculare micrometrico. In questo modo potei scegliere due pezzetti di tubo di diametri diversi che servirono alla costruzione del tubo ad U.



Per varie difficoltà che mi si presentarono all'esecuzione pratica delle misure, venni condotto alla forma speciale data a questo tubo. Questo, dopo riempito in parte di un liquido, mediante un sottile filo di platino, si attacca ad un lungo gancio di platino col quale viene sospeso nei vapori dello stesso liquido, che bolle fortemente sul fondo di un manicotto di vetro sottile e di pasta ben uniforme.

Perchè sia conservata l'esatta verticalità e l'immobilità, si sospende nell'occhio inferiore dell'istumento un pesante gancio di vetro pieno di mercurio e chiuso alla fiamma.

Quando l'anello di condensazione dei vapori era salito sopra l'orificio dei tubetti, spesso vi cascavano piccole gocciollette che li chiudevano e facevano fortemente ballare i menischi. Nè v'era modo di allontanarle, inconveniente però quasi completamente evitato dalle due curve infuori date ai tubi. Ma ciò non ostante nel momento quando l'anello di condensazione passava davanti i due fori, nel più piccolo di essi si fermava sempre una goccia di liquido che non si riusciva di staccare. Gonfiando però l'estremità del tubo più stretto in forma di una specie di piccolo imbuto a palla, quella goccia si depositava bensì, ma dopo poco tempo, per le oscillazioni che subiva per l'uscita dell'aria calda dal tubetto, cascava nel gonfio dell'imbuto e lasciava libere le branche del tubetto.

Questa bolla di liquido, senza essere un inconveniente costituisce invece un fattore importante per la buona riuscita delle misure. Infatti se al principio del riscaldamento il foro di uno dei tubi si chiude con una goccia, l'aria rinchiusa, dilatandosi, preme sulla colonna liquida e la fa abbassare innalzandola dal lato opposto, finchè la resistenza offerta da questa colonna basti per fare rompere la goccia ostruente che chiudeva l'uscita dell'aria rarefatta. Cessando così quella piccola tensione interna, la colonna liquida, prima premuta in basso risale repentinamente in alto mentre la goccia superiore, data uscita all'aria, si richiude e ri-

cominciano gli stessi fenomeni; in modo che i due menischi nell'istrumento oscillano per un certo tempo intorno alla loro posizione d'equilibrio così che le pareti interne dei tubi vengono perfettamente bagnate dai liquidi caldi. Ognuno sa che solo a questa condizione le misure relative alla capillarità per i liquidi a menisco concavo, sono possibili.

Un grande vantaggio che offrono queste determinazioni al punto di ebollizione è che dopo un certo tempo di riscaldamento i menischi delle due colonne si trovano in contatto solo col proprio vapore ed è evitata l'azione dell'aria sullo strato superficiale dei menischi che, variandone la natura, può influire non poco sull'elevazione capillare. Infatti ho osservato che durante i primi 8 o 10 minuti che il tubo si trova immerso nei vapori, la differenza di livello tra i due menischi varia continuamente e senza regola, mentre dopo un certo tempo, quando cioè gli strati superficiali dei menischi si sono evaporati e, scacciata così l'aria dai tubi, il liquido è solo in contatto col proprio vapore, la posizione relativa dei menischi diviene fissa ed invariabile tanto che si possono ripetere un numero qualunque di volte le letture, sempre con risultati identici. Questa circostanza che osservai solo qualche tempo dopo cominciate le mie ricerche mi determinò a rifare daccapo tutte le osservazioni già eseguite prima, delle quali difatti alcune risultarono alquanto diverse.

Siccome durante tutto il tempo che durano le osservazioni i liquidi si trovano al loro punto di ebollizione, essi sviluppano facilmente delle bollicine d'aria o di vapore, la più piccola delle quali rende illusoria qualunque misura. Per evitare la loro formazione è condizione necessaria che i liquidi vengano completamente privati dell'aria disciolta, il che ottenni distillandoli nel momento stesso prima di introdurli nel tubo capillare.

Il calcolo necessario per dedurre le diverse costanti capillari dall'osservazione della differenza di livello dei menischi nelle due branche del tubo ad U è semplicissimo.

Chiamerò α^2 l'innalzamento capillare in un tubo di un millimetro di raggio, coefficiente da determinarsi e sia:

r = raggio del tubo stretto.

R = raggio del tubo più largo.

h = differenza di livello dei menischi.

Se i due tubetti che costituiscono il tubo ad U, fossero immersi separati in un liquido, si osserverebbero le ascensioni:

H per il tubo stretto

H' per il tubo più largo;
le quali essendo inversamente proporzionali ai raggi dei tubi, si avrà:

$$H = \frac{a^2}{r} \quad \text{e} \quad H' = \frac{a^2}{R}$$

ossia:

$$h = H - H' = \frac{a^2}{r} - \frac{a^2}{R} = a^2 \frac{R - r}{rR}$$

e perciò:

$$a^2 = h \frac{rR}{R - r}.$$

A questo valore di a^2 bisognerà però ancora aggiungere una correzione per il peso del liquido sollevato dal menisco sopra il piano tangente al punto più basso della sua curvatura che serve di limite per le nostre misure dirette.

Chiamando H la pressione risultante per la pressione di coesione sopra l'unità di superficie di una superficie sferica di raggio 1, e chiamando s il peso specifico del liquido a t° :

$$\frac{H}{s} \text{ è ciò che noi esprimiamo col simbolo } a^2.$$

Ammettendo che l'angolo laterale del menisco sia uguale a zero e che il menisco sia una semisfera, si giunge, dopo sottratto il peso della semisfera di raggio r dal peso del cilindro di altezza r , alla semplice formola:

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} \right)$$

(h = altezza della colonna sollevata).

Questa per $r = 1$ diviene:

$$a^2 = h + \frac{1}{3}$$

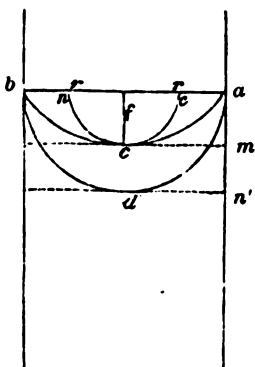
Questo è il metodo di correzione generalmente impiegato, ma è senza dubbio un poco troppo grande; giacchè, se anche per tutti i liquidi che bagnano perfettamente il vetro, l'angolo laterale è uguale a zero, non per questo l'altezza del menisco è sempre uguale al raggio e il menisco non sarà una vera semisfera che in casi rarissimi. Questo risulta evidente quando ci ricordiamo che col crescere della temperatura diminuisce la curvatura del menisco

fino a sparire completamente alla temperatura critica delle sostanze, senza però che per le temperature più elevate di quella dell'ambiente il liquido cessi di bagnare perfettamente le pareti del tubo.

Per questa ragione ho preferito di introdurre una correzione empirica che, senza essere perfettamente esatta, si avvicina certo di più alla verità di quella usitata.

Se il menisco formasse una semisfera, la correzione, come si disse sarebbe $= \frac{r}{3}$ ma questo non è a così dire mai il caso ed $\frac{r}{3}$ è un valore troppo grande.

Se invece, seguendo Frankenheim, si prendesse la correzione $\frac{f}{3}$ (f = freccia del menisco) ossia uguale al terzo dell'altezza del menisco, questo sarebbe un valore troppo piccolo.



La correzione usuale $\frac{r}{3}$ è rappresentata dal semicercolo adb , ma è evidentemente troppo grande; la correzione $\frac{f}{3}$ è rappresentata sul disegno dal piccolo semicerchio ecn , ma è troppo piccola. Il vero valore è intermedio a questi due valori $\frac{r}{3}$ e $\frac{f}{3}$ e si commetterà certo un errore minore prendendone la media geometrica o aritmetica, come correzione da impiegarsi.

Sia ora: H un'altezza di ascensione misurata, H_c questa altezza corretta per il valore del menisco, avremo:

$$H_c = H + \left(\frac{\frac{r}{3} + \frac{f}{3}}{2} \right)$$

Per il mio strumento vale, come sviluppai pocanzi, l'espressione:

$$a^2 = h \left(\frac{rR}{R-r} \right)$$

nella quale:

$$h = H - H'$$

siano m e m' le rispettive correzioni per i menischi:

$$h_c = (H + m) - (H' + m')$$

ossia:

$$hc = H - H' + m - m'$$

e introducendo per $H - H'$ il suo valore h avremo:

$$hc = h + m - m'$$

e se ora per m e m' introduciamo l'espressione per la correzione ora dedotta, avremo la formola finale:

$$a^2 = \frac{rR}{R-r} \left(h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2} \right)$$

nella quale:

r = raggio del tubo stretto

R = raggio del tubo più largo

f = altezza del menisco nel tubo stretto

F = altezza del menisco nel tubo più largo.

Bisogna dunque in tutte le osservazioni misurare l'altezza dei menischi i quali essendo sempre assai bassi non costituiscono naturalmente un oggetto di misura molto propizia. Ma se anche la sicurezza colla quale sono misurabili non è massima, introducendoli nel calcolo essi forniranno, ciò non ostante, una approssimazione al vero molto maggiore che non offra la solita correzione $\frac{r}{3}$. Del resto una piccola inesattezza nella misura dei meni-

schi è senza alcuna influenza sui risultati perchè nel calcolo non si introduce che la differenza dei loro terzi.

Nella formola generale sviluppata per il calcolo di a^2 , il fattore $\frac{rR}{R-r}$ è una costante, dipendente solo dalla natura dell'istrumento adoperato. Essa venne determinata direttamente pesando per ognuna delle due branche del tubo ad U, una serie di fili di mercurio di lunghezze esattamente misurate. Era applicabile questo metodo giacchè, come si è detto, i due tubi sono di calibro costante e di sezione circolare.

Si trovò 1). Per la branca stretta:

330,7 mm di filo di mercurio pesarono 1,6127 gr ($t^\circ = 12^\circ$).

2). Per la branca larga:

204,0 mm di filo di mercurio pesarono 3,6947 gr ($t^\circ = 12^\circ$).

Dunque:

$$r = 0,3383 \text{ mm}$$

$$R = 0,6519 \text{ mm}$$

$$\frac{rR}{R-r} = 0,7032 = \text{Cost.}$$

In tutte le determinazioni fu fatto uso di questa costante, trascurando la dilatazione del vetro che pur deve essere di una influenza addirittura inapprezzabile.

Per le misure mi sono servito di un eccellente catetometro costruito dal signor F. Miller a Innsbruck. Questo strumento, fornito di oculare micrometrico e di larghissimo obbiettivo ha il carretto controbilanciato da un contrapeso in modo da rendere oltremodo facile, rapido e sicuro il movimento del cannocchiale. Senza questo contrapeso non mi sarebbe stato possibile di eseguire le mie misure, che debbono essere fatte con grande rapidità nelle due branche del tubo, per evitare errori che potrebbero nascere da una evaporazione dei liquidi che, come si sa, si trovano al loro punto di ebollizione. Per evitare questa possibile causa d'errore si fecero sempre le letture in una branca, poi nell'altra ed indi di nuovo nella prima, per assicurarsi della immobilità del menisco durante il tempo necessario per le tre letture. Il nonio del mio strumento dà direttamente il 50^{esimo} di millimetro.

Oltre alla costante capillare a^2 introdotta da Poisson i fisici ne usano spesso un'altra che essendo s il peso specifico alla temperatura alla quale si trova il liquido, ha la forma:

$$\frac{a^2 s}{2}$$

ed esprime: il peso di liquido portato dall'unità di lunghezza della superficie di contatto tra il liquido e la parete solida.

La determinazione di questa costante non poteva presentare alcuna difficoltà, giacchè per i miei studi sul peso specifico dei liquidi al loro punto di ebollizione e sui loro volumi molecolari, conosco tutti i dati necessari per un numero abbastanza considerevole di sostanze. Mi permetterò però di proporre una modi-

ficazione di questa costante $\frac{a^2 s}{2}$.

Sia: m = peso molecolare

$$\frac{m}{s} = v = \text{Volume molecolare.}$$

Se $\frac{a^2 s}{2}$ ha il significato ora detto:

$$\frac{1/2 a^2 s}{m} = \frac{1/2 a^2}{\frac{m}{s}} = \frac{a^2}{2v} = N.$$

significherà: *il numero relativo di molecole portate dall'unità di lunghezza della superficie di contatto tra il liquido e la parete solida.*

Io farò principalmente uso di questa costante, alla quale darò il simbolo N e che per brevità chiamerò in seguito: *numero di molecole sollevate.*

Siccome il peso molecolare m è sempre un numero relativamente grande, mentre $\frac{a^2s}{2}$ è sempre piccolo, ne risulta che $\frac{a^2s}{2m}$ è sempre un numero frazionario, ma per evitare questo incomodo io avverto che ho sempre moltiplicato per 1000, che cioè:

$$N = 1000 \frac{a^2s}{2m}.$$

La collezione di prodotti che servì per le misure è quella impiegata l'anno passato per i miei studi sui volumi molecolari. Tutte le sostanze furono ripurificate coi metodi a suo tempo indicati.

Una serie di eteri purissimi, preparati sinteticamente furono aggiunti a questa collezione, ne darò man mano i pesi specifici al punto di ebollizione ed i volumi molecolari determinati posteriormente alla pubblicazione della mia Memoria su questi argomenti.

Tutte le indicazioni termometriche sono fornite dai 4 termometri esatissimi descritti nella precedente mia Memoria, in tutti i casi la colonna di mercurio era interamente immersa nei vapori.

Le indicazioni barometriche sono ridotte a zero.

Giacchè finora tutti gli osservatori hanno misurate le costanti capillari dei liquidi alla temperatura ordinaria, ho creduto bene, per avere un mezzo di confronto delle mie colle loro determinazioni, di fare in tutti i casi prima le letture alla temperatura dell'ambiente, che secondo i diversi mesi variava tra 2 e 15 gradi e poi solamente alla temperatura dell'ebollizione. Questo metodo mi dava altresì la possibilità di determinare approssimativamente per ogni liquido il coefficiente di depressione capillare per ogni aumento di 1 grado di temperatura.

Prima di incominciare la serie delle mie determinazioni il tubino era stato riscaldato con acido nitrico concentrato e dopo lavato per aspirazione con una corrente di acqua distillata.

Dopo ogni sperimento si lavava un gran numero di volte con alcool distillato e lo si lasciava bagnato di alcool per non asciu-

garlo che prima di riempirlo di un nuovo liquido. Si asciugava riscaldandolo leggermente mentre era attraversato da una corrente d'aria secca e filtrata.

Finalmente riassumo qui tutti i simboli impiegati nell'esposizione del materiale sperimentale.

h = altezza di ascensione osservata

hc = la stessa corretta per i menischi

a^2 = la stessa in un tubo di 1 mm di raggio

f, F = altezza dei due menischi

D_t o S_t = peso specifico a t°

$\frac{M}{D} = v$ = volume molecolare

$\frac{a^2 s}{2}$ = liquido portato dall'unità di lunghezza della linea di contatto

$\frac{a^2 s}{2} = \frac{a^2}{2v}$ = numero relativo di molecole sollevate

$N = 1000 \frac{a^2}{2v}$

1) *Acqua* $t = 8,9^\circ$.

$h = 2,156$ cm	2,156 cm
2,156 "	2,155 "
2,155 "	2,156 "
2,155 "	2,155 "

Colla correzione del menisco secondo Frankenheim:

$hc = 2,146$

$a^2 = 15,090$

Dalla formola di Frankenheim:

$15,336 - 0,02751 t - 0,000014 t^2$

si ricava:

a^2 a $8,9^\circ = 15,090$.

2) *Esane* C_6H_{14} .

$t^\circ = 68,1$ $B_0 = 751,3$ $S_{68,1} = 0,6142$ $\frac{M}{D} = 139,72$

a freddo $t = 2,1^\circ$

$h = 0,885; 0,885; 0,886$ cm

$f = 0,30$ cm $F = 0,51$ mm

$hc = 0,877$ $a^2 = 6,167$

a caldo

$h = 0,650; 0,650; 0,651; 0,650$ cm

$f = 0,26$ mm $F = 0,48$ mm

$hc = 0,642$ $a^2 = 4,514 \frac{a^2 s}{2} = 1,386$

$$N = 16,1.$$

3) *Diisobutile. Octane* C_8H_{18}

$$t^{\circ} = 107,4 \quad B_0 = 751,2 \quad S_{107,4} = 0,6166 \quad \frac{M}{D} = 184,49$$

a freddo $t^{\circ} = 6,2^{\circ}$

$$h = 0,890; 0,890; 0,891 \text{ cm}$$

$$f = 0,80 \text{ mm} \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,881 \quad a^2 = 6,195$$

a caldo

$$h = 0,565; 0,565; 0,564; 0,567 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ mm} \quad F = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,556 \quad a^2 = 3,909 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,205$$

$$N = 10,5.$$

4) *Diisomile. Decane* $C_{10}H_{22}$

$$t^{\circ} = 159,1 \quad B_0 = 751,1 \quad S_{159} = 0,6126 \quad \frac{M}{D} = 231,31$$

a freddo $t^{\circ} = 2,6$

$$h = 0,951; 0,951; 0,949; 0,949 \text{ cm}$$

$$f = 0,28 \text{ mm} \quad F = 0,58 \text{ mm}$$

$$hc = 0,939 \quad a^2 = 6,603$$

a caldo

$$h = 0,517; 0,518; 0,519; 0,518 \text{ cm}$$

$$f = 0,22 \text{ mm} \quad F = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,509 \quad a^2 = 3,579 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,096$$

$$N = 7,7.$$

5) *Amilene* C_5H_{10}

$$t^{\circ} = 36,8 \quad B_0 = 752,7 \quad S_{36,8} = 0,6353 \quad \frac{M}{D} = 109,95$$

a freddo $t^{\circ} = 4,3^{\circ}$

$$h = 0,825; 0,825; 0,826; 0,826 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ mm} \quad F = 0,48 \text{ mm}$$

$$hc = 0,816 \quad a^2 = 5,738$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 5,380 \text{ per } t^{\circ} = 16,5^{\circ}$$

a caldo

$$h = 0,697; 0,698; 0,698; 0,697; 0,699 \text{ cm}$$

$$f = 0,20 \text{ mm} \quad F = 0,42 \text{ mm}$$

$$hc = 0,690 \quad a^2 = 4,852 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,541$$

$$N = 22.$$

6) *Caprilene* C_8H_{16}

$$t^{\circ} = 124,6 \quad B_0 = 769,6 \quad S_{124,6} = 0,6306 \quad \frac{M}{D} = 177,22$$

a freddo $t^{\circ} = 2^{\circ}$

$$h = 0,962; 0,962; 0,963 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \text{ mm} \quad F = 0,55 \text{ mm}$$

$$hc = 0,953 \quad a^2 = 6,701$$

a caldo

$$h = 0,589; 0,589; 0,591; 0,590 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \text{ mm} \quad F = 0,50 \text{ mm}$$

$$hc = 0,581 \quad a^2 = 4,080 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,286$$

$$N = 11,5.$$

7) *Dialkile* C_8H_{10}

$$t^{\circ} = 58,4 \quad B_0 = 751,8 \quad S_{58,4} = 0,6503 \quad \frac{M}{D} = 125,82$$

a freddo $t = 4,1^{\circ}$

$h = 0,853; 0,853; 0,854 \text{ cm}$

$f = 0,28 \text{ mm} \quad F = 0,46 \text{ mm}$

$hc = 0,844 \quad a^2 = 5,935$

a caldo

$h = 0,666; 0,668; 0,667; 0,666 \text{ cm}$

$f = 0,20 \text{ mm} \quad F = 0,40 \text{ mm}$

$hc = 0,658 \quad a^2 = 4,627 \frac{a^2 s}{2} = 1,504$

$$N = 18,3.$$

8) *Benzina* C_6H_6

$$t^{\circ} = 79,9 \quad B_0 = 764,1 \quad S_{79,9} = 0,8111 \quad \frac{M}{D} = 95,94$$

a freddo $t = 6,7$

$h = 1,000; 1,000 \text{ cm}$

$f = 0,28 \text{ mm} \quad F = 0,54 \text{ mm}$

$hc = 0,991 \quad a^2 = 6,968$

$M. \text{ trova } a^2 = 6,817 \text{ per } t^{\circ} = 15^{\circ}$

a caldo

$h = 0,754; 0,754; 0,753; 0,754 \text{ cm}$

$f = 0,23 \text{ mm} \quad F = 0,43 \text{ mm}$

$hc = 0,746 \quad a^2 = 5,245 \frac{a^2 s}{2} = 2,127$

$$N = 27,3.$$

9) *Toluene* C_7H_8

$$t^{\circ} = 109,8 \quad B_0 = 759,4 \quad S_{109,8} = 0,7780 \quad \frac{M}{2} = 117,97$$

a freddo $t = 5,8$

$h = 0,999; 0,999 \text{ cm}$

$f = 0,39 \text{ mm} \quad F = 0,54 \text{ mm}$

$hc = 0,990 \quad a^2 = 6,961$

$M. \text{ trova } a^2 = 6,654 \text{ per } t^{\circ} = 15^{\circ}$

a caldo

$h = 0,684; 0,686; 0,684; 0,684 \text{ cm}$

$f = 0,24 \text{ mm} \quad F = 0,48 \text{ mm}$

$hc = 0,675 \quad a^2 = 4,746 \frac{a^2 s}{2} = 1,846$

$$N = 20,1.$$

10) *Xilene* C_8H_{10} quasi tutto 1, 2.

$$t = 141,1 \quad B_0 = 756,2 \quad S_{141} = 0,7559 \quad \frac{M}{D} = 139,91$$

a freddo $t = 5,9^{\circ}$

$h = 1,012; 1,010; 1,010; 1,011 \text{ cm}$

$f = 0,29 \text{ mm} \quad F = 0,57 \text{ mm}$

$hc = 1,001 \quad a^2 = 7,039$

a caldo

$h = 0,638; 0,640; 0,637; 0,641 \text{ cm}$

$f = 0,23 \text{ mm} \quad F = 0,47 \text{ mm}$

$hc = 0,631 \quad a^2 = 4,437 \frac{a^2 s}{2} = 1,677$

$$N = 16,0.$$

11) *Xilene* C_8H_{10} 1,3.

$$t = 139,2 \quad B_0 = 759,7 \quad S = 0,7571 \quad \frac{M}{D} = 139,67$$

a freddo $t = 4^\circ$

$$h = 1,010; 1,011; 1,011 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,56 \text{ mm}$$

$$hc = 1,001 \quad a^2 = 7,039$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 6,626 \text{ per } t = 15$$

a caldo

$$h = 0,636; 0,641; 0,641; 0,642 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,631 \quad a^2 = 4,437 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,679$$

$$N = 15,9.$$

12) *Xilene* C_8H_{10} quasi tutto 1,4.

$$t = 138,1 \quad B_0 = 761,2 \quad S_{138} = 0,7543 \quad \frac{M}{D} = 140,20$$

a freddo $t = 4^\circ$

$$h = 1,003; 1,003 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,56 \text{ mm}$$

$$hc = 0,994 \quad a^2 = 6,990$$

a caldo

$$h = 0,637; 0,638; 0,638; 0,639 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \quad F = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,630 \quad a^2 = 4,430 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,670$$

$$N = 15,8.$$

13) *Etilbenzina* C_8H_{10}

$$t^\circ = 135,9 \quad B_0 = 758,1 \quad S_{135,9} = 0,7611 \quad \frac{M}{D} = 138,95$$

a freddo $t^\circ = 4,5$

$$h = 1,018; 1,019; 1,018 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,54 \text{ mm}$$

$$hc = 1,010 \quad a^2 = 7,102$$

a caldo

$$h = 0,649; 0,649; 0,650; 0,649 \text{ cm}$$

$$f = 0,22 \quad F = 0,48 \text{ mm}$$

$$hc = 0,640 \quad a^2 = 4,495 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,710$$

$$N = 16,2.$$

14) *Propilbenzina* C_9H_{12} normale

$$t^\circ = 158,7 \quad B_0 = 750 \quad S_{158,7} = 0,7399 \quad \frac{M}{D} = 161,82$$

a freddo $t^\circ = 4,5$

$$h = 1,024; 1,025; 1,023 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,55 \text{ mm}$$

$$hc = 1,015 \quad a^2 = 7,137$$

a caldo

$$h = 0,610; 0,607; 0,609; 0,608 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,600 \quad a^2 = 4,219 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,561$$

$$N = 13,0.$$

15) *Etiltoluene (para)* C_9H_{12} .

$$t = 161,8 \quad B_0 = 761,3 \quad S_{161,8} = 0,7393 \quad \frac{M}{D} = 161,95$$

a freddo $t = 4,5$

$h = 1,017; 1,017 \text{ cm}$

$f = 0,28 \quad F = 0,50 \text{ mm}$

$hc = 1,008 \quad a^2 = 7,088$

a caldo

$h = 0,602; 0,603; 0,603; 0,604 \text{ cm}$

$f = 0,24 \quad F = 0,42 \text{ mm}$

$hc = 0,595 \quad a^2 = 4,184 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,546$

$$N = 12,9.$$

16) *Mesitilene* C_9H_{12}

$$t = 165 \quad B_0 = 762 \quad S_{165} = 0,7372 \quad \frac{M}{D} = 162,40$$

a freddo $t = 4,5$

$h = 1,009; 1,010; 1,009 \text{ cm}$

$f = 0,28 \quad F = 0,52 \text{ mm}$

$hc = 1,000 \quad a^2 = 7,032$

a caldo

$h = 0,589; 0,589; 0,590; 0,589 \text{ cm}$

$f = 0,24 \quad F = 0,43 \text{ mm}$

$hc = 0,581 \quad a^2 = 4,085 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,506$

$$N = 12,6.$$

17) *Cimene* $C_{10}H_{14}$

$$t = 176,2 \quad B_0 = 769,3 \quad S_{176} = 0,7248 \quad \frac{M}{D} = 184,46$$

a freddo $t = 3,4^\circ$

$h = 1,008; 1,006; 1,006 \text{ cm}$

$f = 0,31 \quad F = 0,57 \text{ mm}$

$hc = 0,998 \quad a^2 = 7,018$

M. trova $a^2 = 6,586$ per $t = 15,7$

a caldo

$h = 0,554; 0,555; 0,554 \text{ cm}$

$f = 0,22 \quad F = 0,49 \text{ mm}$

$hc = 0,546 \quad a^2 = 3,839 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,391$

$$N = 10,4.$$

18) *Alcool metilico* CH_3OH

$$t = 64,2 \quad B_0 = 755,8 \quad S_{64} = 0,7475 \quad \frac{M}{D} = 42,71$$

a freddo $t = 7,3$

$h = 0,864; 0,864; 0,866; 0,864 \text{ cm}$

$f = 0,33 \quad F = 0,56 \text{ mm}$

$hc = 0,855 \quad a^2 = 6,012$

M. trova $a^2 = 6,016$ per $t = 15$

a caldo

$h = 0,738; 0,734; 0,736; 0,736 \text{ cm}$

$f = 0,28 \quad F = 0,47 \text{ mm}$

$hc = 0,726 \quad a^2 = 5,107 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,909$

$$N = 59,8.$$

19) *Alcool etilico* C_2H_5OH

$$t^{\circ} = 78,0 \quad B_0 = 755,7 \quad S_{78} = 0,7381 \quad \frac{M}{D} = 62,18$$

a freddo $t^{\circ} = 5,5$

$$h = 0,856; 0,856; 0,856 \text{ cm}$$

$$f = 0,32 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,847 \quad a^2 = 5,956$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 5,944 \text{ per } t^{\circ} = 15$$

a caldo

$$h = 0,690; 0,691; 0,690 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,680 \quad a^2 = 4,782 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,765$$

$$N = 38,4.$$

Frankenheim colla sua formola d'interpolazione:

$$6,05 - 0,0116 t - 0,000051 t_2$$

trova $a^2 = 4,83$ per $t^{\circ} = 78$, mentre io trovo $a^2 = 4,78$; ma l'alcool di Frankenheim aveva il peso specifico a $0^{\circ} = 0,8258$ e conteneva non poca acqua.

20) *Alcool propilico* C_3H_7OH

$$t^{\circ} = 97,1 \quad B_0 = 752,2 \quad S_{97} = 0,7365 \quad \frac{M}{D} = 81,28$$

a freddo $t^{\circ} = 5,8$

$$h = 0,894; 0,894 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,54 \text{ mm}$$

$$hc = 0,885 \quad a^2 = 6,223$$

a caldo

$$h = 0,680; 0,680; 0,681; 0,681 \text{ cm}$$

$$f = 0,22 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,671 \quad a^2 = 4,718 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,762$$

$$N = 29.$$

21) *Alcool isopropilico* C_3H_7OH

$$t^{\circ} = 81,3 \quad B_0 = 753,4 \quad S_{81} = 0,7329 \quad \frac{M}{D} = 81,69$$

a freddo $t = 6^{\circ}$

$$h = 0,830; 0,831; 0,830 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,55 \text{ mm}$$

$$hc = 0,822 \quad a^2 = 5,780$$

a caldo

$$h = 0,660; 0,661; 0,660 \text{ cm}$$

$$f = 0,27 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,653 \quad a^2 = 4,592 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,702$$

$$N = 28,2.$$

22) *Alcool isobutilico* C_4H_9OH

$$t^\circ = 106,4 \quad B_0 = 753,6 \quad S_{106,4} = 0,7265 \quad \frac{M}{D} = 101,63$$

a freddo $t^\circ = 6,3^\circ$

$$h = 0,871; 0,871; 0,870 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,55 \text{ mm}$$

$$hc = 0,862 \quad a^2 = 6,061$$

a caldo

$$h = 0,635; 0,636; 0,636; 0,636 \text{ cm}$$

$$f = 0,22 \quad F = 0,40 \text{ mm}$$

$$hc = 0,628 \quad a^2 = 4,416 \frac{a^2 s}{2} = 1,604$$

$$N = 21,7.$$

23) *Alcool isoamilico* $C_5H_{11}OH$

$$t^\circ = 131,4 \quad B_0 = 767,9 \quad S_{131,4} = 0,7154 \quad \frac{M}{D} = 122,74$$

a freddo $t^\circ = 4,6$

$$h = 0,894; 0,894; 0,893 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,54 \text{ mm}$$

$$hc = 0,885 \quad a^2 = 6,223$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 6,006 \text{ per } t^\circ = 15$$

a caldo

$$h = 0,619; 0,618; 0,618; 0,618 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,610 \quad a^2 = 4,289 \frac{a^2 s}{2} = 1,534$$

$$N = 17,4.$$

24) *Dimetiletilcarbinol* $C_5H_{11}OH$

$$t^\circ = 102 \quad B_0 = 763,2 \quad S_{102} = 0,7241 \quad \frac{M}{D} = 121,26$$

a freddo $t = 3,9$

$$h = 0,855; 0,855; 0,854 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,846 \quad a^2 = 5,949$$

a caldo

$$h = 0,618; 0,616; 0,618; 0,618 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,609 \quad a^2 = 4,283 \frac{a^2 s}{2} = 1,550$$

$$N = 17,6.$$

25) *Alcool allilico* C_3H_5OH

$$t^\circ = 96,4 \quad B_0 = 753,4 \quad S_{96,4} = 0,7809 \quad \frac{M}{D} = 74,10$$

a freddo $t = 4,2$

$$h = 0,922; 0,921; 0,922 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,913 \quad a^2 = 6,429$$

a caldo

$$h = 0,721; 0,720; 0,720; 0,721 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,712 \quad a^2 = 5,006 \frac{a^2 s}{2} = 1,955$$

$$N = 33,8.$$

26) *Cloroformio* CHCl_3

$$t^\circ = 60,6 \quad B_0 = 753,4 \quad S_{60,6} = 1,4081 \quad \frac{M}{D} = 84,56$$

a freddo $t^\circ = 8$

$$h = 0,559; 0,559; 0,560 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,551 \quad a^2 = 3,874$$

a caldo

$$h = 0,458; 0,457; 0,455; 0,456 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,448 \quad a^2 = 3,150 \frac{a^2 s}{2} = 2,210$$

$$N = 18,6.$$

27) *Tetracloruro di carbonio* CCl_4

$$t^\circ = 75,2 \quad B_0 = 751,4 \quad S_{75,2} = 1,4802 \quad \frac{M}{D} = 103,66$$

a freddo $t^\circ = 7,4$

$$h = 0,521; 0,521 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,512 \quad a^2 = 3,600$$

a caldo

$$h = 0,400; 0,400; 0,402; 0,403 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \quad F = 0,44 \text{ mm}$$

$$hc = 0,392 \quad a^2 = 2,756 \frac{a^2 s}{2} = 2,040$$

$$N = 13,3.$$

28) *Cloruro di etilene* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

$$t^\circ = 83,3 \quad B_0 = 753,4 \quad S_{83} = 1,4576 \quad \frac{M}{D} = 85,24$$

a freddo $t^\circ = 8$

$$h = 0,791; 0,791; 0,790 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,782 \quad a^2 = 5,499$$

a caldo

$$h = 0,605; 0,606; 0,606 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,597 \quad a^2 = 4,198 \frac{a^2 s}{2} = 2,429$$

$$N = 24,6.$$

29) *Cloruro di etilidene* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

$$t = 57 \quad B_0 = 757,1 \quad S_{57} = 1,4144 \quad \frac{M}{D} = 88,56$$

a caldo

$$h = 0,532; 0,532; 0,531 \text{ cm}$$

$$f = 0,28 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,524 \quad a^2 = 3,684 \frac{a^2 s}{2} = 2,052$$

$$N = 20,8.$$

30) *Cloruro propilico* C_3H_7Cl

$$t = 47 \quad B_0 = 765,2 \quad S_{47} = 0,8561 \quad \frac{M}{D} = 91,43$$

a freddo $t = 5,6$

$$h = 0,766; 0,765; 0,766 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,758 \quad a^2 = 5,330$$

a caldo

$$h = 0,628; 0,627; 0,628; 0,628 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,620 \quad a^2 = 4,359 \frac{a^2 s}{2} = 1,866$$

$$N = 23,8.$$

31) *Acetone* C_3H_6O

$$t^\circ = 56,1 \quad B_0 = 754,2 \quad S_{56} = 0,7506 \quad \frac{M}{D} = 77,08$$

a freddo $t = 5,0$

$$h = 0,919; 0,919 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,54 \text{ mm}$$

$$hc = 0,910 \quad a^2 = 6,398$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 6,133 \text{ per } t^\circ = 15$$

a caldo

$$h = 0,748; 0,745; 0,746 \text{ cm}$$

$$f = 0,27 \quad F = 0,48 \text{ mm}$$

$$hc = 0,738 \quad a^2 = 5,189 \frac{a^2 s}{2} = 1,947$$

$$N = 33,6.$$

32) *Paraldeide* $C_6H_{12}O_3$

$$t = 124,4 \quad B_0 = 751,4 \quad S_{124,4} = 0,8737 \quad \frac{M}{D} = 150,74$$

a freddo $t = 5$

$$h = 0,811; 0,810; 0,811 \text{ cm}$$

$$f = 0,28 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,801 \quad a^2 = 5,632$$

a caldo

$$h = 0,510; 0,511; 0,509; 0,511 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,502 \quad a^2 = 3,530 \frac{a^2 s}{2} = 1,542$$

$$N = 11,7.$$

33) *Dietilacetal* $C_6H_{14}O_2$

$$t = 103,2 \quad B_0 = 752,8 \quad S_{103} = 0,7363 \quad \frac{M}{D} = 159,90$$

a freddo $t = 4,5$

$$h = 0,808; 0,807; 0,807 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,798 \quad a^2 = 5,611$$

a caldo

$$h = 0,529; 0,527; 0,528; 0,528 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,520 \quad a^2 = 3,656 \frac{a^2 s}{2} = 1,846$$

$$N = 11,4.$$

34) *Dimetilacetal* $C_4H_{10}O_2$

$$t^\circ = 63 \quad B_0 = 754,6 \quad S_{63} = 0,8013 \quad \frac{M}{D} = 110,81$$

a freddo $t = 4$

$$h = 0,786; 0,786 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,777 \quad a^2 = 5,464$$

a caldo

$$h = 0,590; 0,591; 0,591; 0,592 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,582 \quad a^2 = 4,092 \frac{a^2 s}{2} = 1,639$$

$$N = 18,4.$$

35) *Etere dietilico* $C_4H_{10}O$

Ne fu determinato il volume molecolare.

$$t^\circ = 34,6 \quad B_0 = 762$$

$$V_4 = 7,6568$$

$$P = 5,3221$$

$$D_4^{34,6} = 0,6950$$

$$\frac{M}{D} = 106,24$$

a freddo $t^\circ = 5,8$

$$h = 0,747; 0,747 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,54 \text{ mm}$$

$$hc = 0,738 \quad a^2 = 5,189$$

a caldo

$$h = 0,654; 0,652; 0,652; 0,653 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,48 \text{ mm}$$

$$hc = 0,643 \quad a^2 = 4,521 \frac{a^2 s}{2} = 1,571$$

$$N = 21,3.$$

La formola di Frankenheim

$$5,400 - 0,0524 t$$

fornisce

$$a^2 = 4,522 \text{ per } t = 34,6.$$

36) *Formiato etilico* $C_3H_6O_2$

$$t^\circ = 53,6 \quad B_0 = 757,3 \quad S_{53,6} = 0,8730 \quad \frac{M}{D} = 84,57$$

a freddo $t = 5,2^\circ$

$$h = 0,800; 0,800; 0,800 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,791 \quad a^2 = 5,562$$

a caldo

$$h = 0,653; 0,652; 0,652; 0,651 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,644 \quad a^2 = 4,528 \frac{a^2 s}{2} = 1,976$$

$$N = 26,8.$$

37) *Formiato propilico* $C_4H_8O_2$

Ne fu determinato il volume molecolare.

$$t = 82,5 - 83,5 \quad B_0 = 763$$

$$V_4 = 7,6756$$

$$P = 6,1980$$

$$D_4^{25} = 0,8075$$

$$\frac{M}{D} = 108,73$$

a freddo $t = 10$

$$h = 0,840; 0,840; 0,841 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,832 \quad a^2 = 5,850$$

a caldo

$$h = 0,644; 0,645; 0,645; 0,646 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,638 \quad a^2 = 4,486 \frac{a^2 s}{2} = 1,811$$

$$N = 20,6.$$

38) *Formiato isobutilico* $C_5H_{10}O_2$

$$t = 98,5 \quad B_0 = 747,5 \quad S_{98,5} = 0,7784 \quad \frac{M}{D} = 130,74$$

a freddo $t' = 5,2$

$$h = 0,843; 0,845; 0,843 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,835 \quad a^2 = 5,871$$

a caldo

$$h = 0,600; 0,598; 0,598; 0,599 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,590 \quad a^2 = 4,149 \frac{a^2 s}{2} = 1,615$$

$$N = 15,8.$$

39) *Formiato isamilico* $C_6H_{12}O_2$

$$t = 123,5 \quad B_0 = 747,7 \quad S_{123,5} = 0,7554 \quad \frac{M}{D} = 153,21$$

a freddo $t' = 5,2$

$$h = 0,868; 0,868 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,50 \text{ mm}$$

$$hc = 0,859 \quad a^2 = 6,041$$

$$M, \text{ trova } a^2 = 5,929 \text{ per } t' = 10,8$$

a caldo

$$h = 0,586; 0,585; 0,587; 0,585 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,578 \quad a^2 = 4,064 \frac{a^2 s}{2} = 1,540$$

$$N = 13,3.$$

40) *Acetato metilico* $C_3H_6O_2$

$$t^{\circ} = 55,3 \quad B_0 = 759,2 \quad S_{55,3} = 0,8825 \quad \frac{M}{D} = 83,66$$

a freddo $t^{\circ} = 7$

$$h = 0,827; 0,828; 0,828 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,819 \quad a^2 = 5,759$$

a caldo

$$h = 0,656; 0,657; 0,655; 0,657 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,43 \text{ mm}$$

$$hc = 0,648 \quad a^2 = 4,556 \quad \frac{a^2 s}{2} = 2,010$$

$$N = 27,2.$$

41) *Acetato etilico* $C_4H_8O_2$

$$t^{\circ} = 75,5 \quad B_0 = 755,2 \quad S_{75,5} = 0,7300 \quad \frac{M}{D} = 105,70$$

a freddo $t^{\circ} = 6,3$

$$h = 0,824; 0,825; 0,826 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,816 \quad a^2 = 5,738$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 5,684 \text{ per } t^{\circ} = 10,4$$

a caldo

$$h = 0,622; 0,623; 0,622; 0,622 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \text{ F} = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,614 \quad a^2 = 4,268 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,771$$

$$N = 20,2.$$

42) *Acetato propilico* $C_5H_{10}O_2$

$$t^{\circ} = 102,5 \quad B_0 = 760,2 \quad S_{102,5} = 0,7916 \quad \frac{M}{D} = 128,56$$

a freddo $t^{\circ} = 6,1$

$$h = 0,844; 0,846; 0,845 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,836 \quad a^2 = 5,878$$

a caldo

$$h = 0,580; 0,580; 0,579 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \text{ F} = 0,44 \text{ mm}$$

$$hc = 0,572 \quad a^2 = 4,022 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,592$$

$$N = 15,6.$$

43) *Acetato isobutirico* $C_6H_{12}O_2$

$$t^{\circ} = 112,8 \quad B_0 = 760,3 \quad S_{112,8} = 0,7589 \quad \frac{M}{D} = 152,51$$

a freddo $t^{\circ} = 6$

$$h = 0,840; 0,841; 0,840 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,831 \quad a^2 = 5,843$$

a caldo

$$h = 0,565; 0,566; 0,566; 0,567 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,558 \quad a^2 = 3,923 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,489$$

$$N = 12,8.$$

44) *Acetato isoamilico* $C_7H_{14}O_2$

$$t = 138,9 \quad B_0 = 758,2 \quad S_{138,9} = 0,7429 \quad \frac{M}{D} = 174,59$$

a freddo $t' = 4,2$

$$h = 0,870; 0,870; 0,869 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,861 \quad a^2 = 6,054$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 5,959 \text{ per } t' = 10,8$$

a caldo

$$h = 0,537; 0,535; 0,537; 0,537 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,529 \quad a^2 = 3,720 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,384$$

$$N = 10,6.$$

45) *Propionato metilico* $C_4H_8O_2$

$$t = 79,5 \quad B_0 = 757,1 \quad S_{79,5} = 0,8422 \quad \frac{M}{D} = 104,24$$

a freddo $t' = 4,4$

$$h = 0,844; 0,843; 0,845 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,836 \quad a^2 = 5,878$$

a caldo

$$h = 0,618; 0,618; 0,617; 0,618 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,610 \quad a^2 = 4,289 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,806$$

$$N = 20,6.$$

46) *Propionato etilico* $C_5H_{10}O_2$

$$t = 99 \quad B_0 = 757,3 \quad S_{99} = 0,7961 \quad \frac{M}{2} = 127,83$$

a freddo $t' = 4,5$

$$h = 0,838; 0,838; 0,839 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,829 \quad a^2 = 5,829$$

a caldo

$$h = 0,574; 0,574; 0,573; 0,575 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,566 \quad a^2 = 3,980 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,584$$

$$N = 15,6.$$

47) *Propionato propilico* $C_6H_{12}O_2$

$$t = 121,7 \quad B_0 = 752,9 \quad S_{121,7} = 0,7680 \quad \frac{M}{D} = 150,70$$

a freddo $t = 4,5$

$$h = 0,868; 0,868 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \quad F = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,859 \quad a^2 = 6,040$$

a caldo

$$h = 0,550; 0,551; 0,548; 0,549 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,541 \quad a^2 = 3,804 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,461$$

$$N = 12,6.$$

48) *Propionato isobutilico* $C_7H_{14}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 137 - 137,3$ $B_0 = 763,0$

$$V_4 = 7,6969$$

$$P = 5,7527$$

$$D_4^{137} = 0,7474$$

$$\frac{M}{D} = 173,54$$

a freddo $t = 7,2$

$$h = 0,848; 0,848 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,840 \quad a^2 = 5,906$$

a caldo

$$h = 0,512; 0,514; 0,512; 0,512 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \text{ F} = 0,44 \text{ mm}$$

$$hc = 0,504 \quad a^2 = 3,544 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,324$$

$$N = 10,2.$$

49) *Propionato isoamilico* $C_8H_{16}O_2$

$t^\circ = 160,5$ $B_0 = 752,3$ $S_{160,5} = 0,7295$ $\frac{M}{D} = 196,95$

a freddo $t^\circ = 4,5$

$$h = 0,884; 0,884; 0,883 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \text{ F} = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,875 \quad a^2 = 6,152$$

a caldo

$$h = 0,500; 0,499; 0,501; 0,499 \text{ cm}$$

$$f = 0,22 \text{ F} = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,492 \quad a^2 = 3,459 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,262$$

$$N = 8,8.$$

50) *Butirrato metilico* $C_5H_{10}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 102,5$ $B_0 = 763,5$

$$V_4 = 7,6786$$

$$P = 6,1847.$$

$$D^{102,5} = 0,8054$$

$$\frac{M}{D} = 126,35 \quad \text{Kopp trova } 126,00$$

a freddo $t^\circ = 7,5$

$$h = 0,852; 0,852 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \text{ F} = 0,49 \text{ mm}$$

$$hc = 0,844 \quad a^2 = 5,934$$

a caldo

$$h = 0,584; 0,584; 0,585 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,45 \text{ mm}$$

$$hc = 0,576 \quad a^2 = 4,036 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,625$$

$$N = 15,9.$$

51) *Butirrato etilico* $C_6H_{12}O_2$

$$t^{\circ} = 118,8 \quad B_0 = 750,3 \quad S_{118,8} = 0,7703 \quad \frac{M}{D} = 150,25$$

a freddo $t^{\circ} = 4,5$

$$h = 0,854; 0,854; 0,855 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \quad F = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,845 \quad a^2 = 5,941$$

$$M. \text{ trova } a^2 = 5,727 \text{ per } t^{\circ} = 14,5$$

a caldo.

$$h = 0,545; 0,544; 0,545 \text{ cm}$$

$$f = 0,24 \quad F = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,537 \quad a^2 = 3,776 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,454$$

$$N = 12,6.$$

52) *Butirrato propilico* $C_7H_{14}O_2$

$$\text{Volume molecolare: } t^{\circ} = 143,5 \quad B_0 = 762,7$$

$$V_4 = 7,6657$$

$$P = 5,7200$$

$$D_4^{143,5} = 0,7461$$

$$\frac{M}{D} = 173,85; \text{ Pierre trova } 174,10$$

a freddo $t^{\circ} = 5,8$

$$h = 0,878; 0,878 \text{ cm}$$

$$f = 0,32 \quad F = 0,53 \text{ mm}$$

$$hc = 0,870 \quad a^2 = 6,117$$

a caldo

$$h = 0,524; 0,522; 0,522; 0,523 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \quad F = 0,44 \text{ mm}$$

$$hc = 0,515 \quad a^2 = 3,621 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,350$$

$$N = 10,4.$$

53) *Butirrato isobutilico* $C_8H_{18}O_2$

$$\text{Volume molecolare: } t^{\circ} = 157 - 157,5 \quad B_0 = 762,6$$

$$V_4 = 7,6959$$

$$P = 5,5946$$

$$D_4^{157} = 0,7269$$

$$\frac{M}{D} = 197,66$$

a freddo $t^{\circ} = 5,8$

$$h = 0,865; 0,865 \text{ cm}$$

$$f = 0,29 \quad F = 0,50 \text{ mm}$$

$$hc = 0,857 \quad a^2 = 6,046$$

a caldo

$$h = 0,486; 0,485; 0,486 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \quad F = 0,44 \text{ mm}$$

$$hc = 0,478 \quad a^2 = 3,361 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,221$$

$$N = 8,5$$

54) *Isobutirrato metilico* $C_5H_{10}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 92,4$ $B_0 = 760,7$

$$V_4 = 7,6714$$

$$P = 6,1750$$

$$D_4^{92,4} = 0,8049$$

$$\frac{M}{D} = 126,43$$

a freddo $t^\circ = 5,2$

$$h = 0,812; 0,812 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,804 \quad a^2 = 5,653$$

a caldo

$$h = 0,573; 0,572; 0,574; 0,573 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,564 \quad a^2 = 3,965 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,595$$

$$N = 15,7.$$

55) *Isobutirrato etilico* $C_6H_{12}O_2$

$$t^\circ = 109,9 \quad B_0 = 752,5 \quad S_{109,9} = 0,7684 \quad \frac{M}{2} = 150,68$$

a freddo $t^\circ = 4,5$

$$h = 0,822; 0,822 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,813 \quad a^2 = 7,717$$

a caldo

$$h = 0,533; 0,533; 0,532 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \text{ F} = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,525 \quad a^2 = 3,692 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,418$$

$$N = 12,3.$$

56) *Isobutirrato propilico* $C_7H_{14}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 134,8$ $B_0 = 760,3$

$$V_4 = 7,6863$$

$$P = 5,7237$$

$$D_4^{134,8} = 0,7446$$

$$\frac{M}{D} = 174,20$$

a freddo $t^\circ = 5,7$

$$h = 0,848; 0,849 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \text{ F} = 0,50 \text{ mm}$$

$$hc = 0,840 \quad a^2 = 5,906$$

a caldo

$$h = 0,512; 0,513; 0,512 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,504 \quad a^2 = 3,544 \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,319$$

$$N = 10,2.$$

57) *Isobutirrato isobutilico* $C_8H_{16}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 148,5 - 149,5$ $B_0 = 759,2$

$$V_4 = 7,7384$$

$$P = 5,6342$$

$$D_4^{149} = 0,7249$$

$$\frac{M}{D} = 198,20$$

a freddo $t^\circ = 7,9$

$$h = 0,837; 0,837 \text{ cm}$$

$$f = 0,28 \text{ F} = 0,48 \text{ cm}$$

$$hc = 0,829 \text{ } a^2 = 5,829$$

a caldo

$$h = 0,489; 0,487; 0,487 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \text{ F} = 0,43 \text{ mm}$$

$$hc = 0,479 \text{ } a^2 = 3,368 \frac{a^2 s}{2} = 1,220$$

$$N = 8,5.$$

58) *Valerianato metilico* $C_6H_{12}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 115 - 116$, $B_0 = 755,1$

$$V_4 = 7,6834$$

$$P = 5,9957$$

$$D_4^{115} = 0,7803$$

$$\frac{M}{D} = 148,32$$

a freddo $t = 14,2$

$$h = 0,819; 0,819 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,810 \text{ } a^2 = 5,696$$

a caldo

$$h = 0,556; 0,557; 0,556 \text{ cm}$$

$$f = 0,26 \text{ F} = 0,47 \text{ mm}$$

$$hc = 0,543 \text{ } a^2 = 3,853 \frac{a^2 s}{2} = 1,503$$

$$N = 12,9.$$

59) *Valerianato etilico* $C_7H_{14}O_2$

Volume molecolare: $t^\circ = 133 - 134$, $B_0 = 758,4$

$$V_4 = 7,7306$$

$$P = 5,7970$$

$$D_4^{133} = 0,7498$$

$$\frac{M}{D} = 172,99$$

a freddo $t = 14,5$

$$h = 0,824; 0,824 \text{ cm}$$

$$f = 0,30 \text{ F} = 0,51 \text{ mm}$$

$$hc = 0,816 \text{ } a^2 = 5,738$$

a caldo

$$h = 0,520; 0,519; 0,520 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,512 \text{ } a^2 = 3,600 \frac{a^2 s}{2} = 1,349$$

$$N = 10,8.$$

60) *Valerianato propilico* $C_8H_{16}O_2$

Volume molecolare: $t = 155,5 - 156$, $B_0 = 760,5$

$$V_4 = 7,7101$$

$$P = 5,6284$$

$$D_4^{155} = 0,7300$$

$$\frac{M}{D} = 196,82$$

a freddo $t = 15$

$$h = 0,841; 0,841; 0,840 \text{ cm}$$

$$f = 0,31 \text{ F} = 0,52 \text{ mm}$$

$$hc = 0,833 \quad a^2 = 5,867$$

a caldo

$$h = 0,500; 0,498; 0,499 \text{ cm}$$

$$f = 0,25 \text{ F} = 0,46 \text{ mm}$$

$$hc = 0,492 \quad a^2 = 3,459 \frac{a^2 s}{2} = 1,262$$

$$N = 8,8.$$

Se vogliamo indagare quale fiducia meritino i risultati ottenuti col metodo esposto, noi dobbiamo anzi tutto fare astrazione da due cause perturbatrici dei risultati che, del resto, non sono dipendenti dal metodo impiegato.

Il peso specifico al punto di ebollizione che concorre al calcolo delle costanti, è molto influenzato dalla purezza più o meno grande delle sostanze e può inoltre contenere gli errori attribuitigli nella mia Memoria antecedente. Ammettendo che tutti gli errori esagerati allora ammessi si fossero verificati e di più ammettendo che essi tutti agissero nello stesso senso, questo produrrebbe una variazione di 0,0008 unità nel peso specifico e di 0,002 unità nella costante $\frac{a^2 s}{2}$, però nella nostra costante $\frac{a^2 s}{2m}$ non se ne risentirebbe ancora la quarta cifra decimale. Dimodochè in $N = 1000 \frac{a^2 s}{2}$ rimarrebbe inalterata la prima cifra decimale, oltre la quale sarebbe illusorio spingere i calcoli.

L'altra causa perturbatrice fu già discussa. Come dissi se non si aspetta un certo tempo colle letture, finchè lo strato superficiale dei menischi si sia evaporato ed abbia eliminata l'aria dalle branche del tubetto e finchè le letture diventino perfettamente costanti, si può incorrere in un errore più o meno grande.

Ma siccome tutte le misure qui riferite sono fatte tenendo ampio conto di questa osservazione, e che di più un grandissimo numero di osservazioni furono ripetute più volte a distanze di 4 o 5 settimane, spesso con campioni di diversa provenienza, ot-

tenendo sempre risultati pressochè identici, e che inoltre per ogni sostanza furono fatte moltissime letture concordanti, delle quali non si sono riferite sempre che alcune per non aumentare di troppo la quantità di cifre — io non credo che da questo lato siano da temersi seri errori. Ma ciò non ostante supponiamo che nelle altezze direttamente misurate vi sia ancora rimasto un errore, certo esageratissimo, di 0,4 mm, il quale moltiplicandosi per la costante $\frac{rR}{R-r} = 0,7032$, porterebbe all' α^2 una variazione di 0,07 millimetri e alla costante N un cambiamento di circa 3 unità nell'ultima cifra.

Finalmente vi sono gli errori di lettura col catetometro, ma siccome in tutti i casi si sono ripetute un gran numero di volte le singole letture, io non credo che in queste misure dirette vi possa essere rimasto un errore superiore a 0,04 mm, che porterebbe all' α^2 una variazione di 0,003 mm ed alla costante N finalmente un aumento di $\pm 1,5$ unità dell'ultima decimale.

Se ora supponiamo che tutte queste deviazioni si siano verificate ed abbiano agito nello stesso senso, noi avremo:

Per α^2 una variazione di 0,073 mm, ossia del 1,75 %, relativamente di valori medi di questa costante.

Per $\frac{\alpha^2 s}{2m}$ una variazione di 0,00045 unità.

Per $N = 1000 \frac{\alpha^2 s}{2m}$ una variazione di 0,45 unità al più.

Siccome i valori di N variano tra 7,7 e 59,8 unità non si può dire di quanto per cento sarebbe la variazione, salvo che si volesse prendere un valore medio di N p. es. 39, nel quale caso la variazione sarebbe di circa 1,27, ma questa indicazione non avrebbe che ben poco valore reale.

Discussione di alcuni risultati sperimentali.

Col variare della temperatura, varia come sappiamo, il valore della costante α^2 e siccome dalle mie osservazioni conosco questa costante, tanto alla temperatura dell'ambiente come a quella dell'ebollizione dei liquidi, posso con facilità calcolare di quanto essa ha variato per ogni grado di aumento di temperatura.

Chiamerò questo coefficiente: « il coefficiente medio di depressione capillare per ogni aumento di temperatura di un grado ».

Questo coefficiente è diverso per i diversi liquidi ed è regola generale che diminuisce col crescere del peso molecolare, ossia col salire in una data serie omologa.

Riferirò alcuni esempi per far vedere la costanza colla quale si verifica questa dipendenza del coefficiente di depressione capillare dal peso molecolare.

Benzina	0,0235 mm per ogni grado
Toluene	0,0213 „
Xileni	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 2em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div> 1,2 . . 0,0192 „ 1,3 . . 0,0192 „ 1,4 . . 0,0191 „ </div> </div>
Propilbenzina	0,0189 „
Cimene	0,0183 „
Esane	0,0250 mm per 1° grado
Octane	0,0225 „
Decane	0,0193 „

Formiato	etilico	0,0211 mm	per 1° grado
„	propilico	0,0188 „	
„	butilico	0,0184 „	
„	amilico	0,0175 „	
Acetato	metilico	0,0249 „	.
„	etilico	0,0213 „	
„	propilico	0,0193 „	
„	butilico	0,0181 „	
„	amilico	0,0173 „	
Propionato	metilico	0,0211 „	.
„	etilico	0,0200 „	
„	propilico	0,0191 „	
„	butilico	0,0181 „	
„	amilico	0,0172 „	
Butirrato	metilico	0,0199 „	.
„	etilico	0,0190 „	
„	propilico	0,0181 „	
„	butilico	0,0177 „	
Isobutirrato	metilico	0,0195 „	.
„	etilico	0,0192 „	
„	propilico	0,0183 „	
„	butilico	0,0174 „	
Valerianato	metilico	0,0182 „	.
„	etilico	0,0179 „	
„	propilico	0,0170 „	

Sebbene questo coefficiente di depressione non sia esattamente valevole che tra la temperatura dell'ambiente e quella dell'ebollizione, ciò non ostante mi voglio permettere di applicarlo a temperature superiori a quest'ultima, per calcolare, almeno approssimativamente, la temperatura critica delle diverse sostanze.

Quel che principalmente caratterizza il punto critico è la mancanza di qualunque fenomeno di capillarità. Conoscendo α^2 per il punto di ebollizione e dividendola per il coefficiente di depressione capillare, il quoziente ci indicherà il numero di gradi da aggiungersi alla temperatura di ebollizione del liquido per trovare il punto dove $\alpha^2 = 0$; ossia il punto critico.

Ultimamente Pawlensky ha fatto un diligente studio sulle temperature critiche degli eteri composti ed io scelgo alcuni dei suoi dati come termini di confronto.

Si vedrà che le temperature critiche dedotte dal coefficiente di depressione non concordano che poco bene con quelle determinate direttamente, ma questo non poteva aspettarsi diversamente, quando mediante un coefficiente, valevole per un tratto piuttosto breve di una curva (che per di più io considero come una retta) si opera una estrapolazione per un tratto tre o quattro volte più lungo di quello che ha servito alla deduzione del coefficiente stesso:

t critica calcol.	t critica trovata da Pawlensky
Acetato metilico 238°	239,8°
Acetato etilico 275°	256,5°
Propionato metilico 281°	262,7°
Propionato etilico 296°	280,6°
Propionato propilico 320°	304,8°
Propionato isobutilico 324°	318,7°

Come già esposi nell'introduzione alla presente memoria, lo scopo suo principale sarà quello di cercare un nesso tra il valore delle costanti capillari dei liquidi al loro punto di ebollizione e la natura e costituzione chimica di questi stessi liquidi.

Per conseguire il nostro intento, la strada più adattata sarà di istituire un confronto tra le costanti di quei liquidi che per la loro composizione e specialmente per la loro costituzione chimica si possano ritenere confrontabili.

Anzitutto però, per vedere se vi sia qualche nesso tra i pesi molecolari e la costante capillare α^2 , confrontiamo i valori di sostanze a pesi molecolari uguali senza essere per nulla confrontabili chimicamente.

		P. mol.	t° eboll.	α°
Alcool isobutilico	$C_4H_{10}O$	73,84	106,4	4,416
Formiato etilico	$C_3H_6O_2$	73,83	53,6	4,528
Etere	$C_4H_{10}O$	73,84	34,6	4,521
Alcool allilico	C_3H_6O	57,87	96,4	5,006
Acetone	C_3H_6O		56,6	5,189
Alcool isoamilico	$C_5H_{12}O$	87,81	131,3	4,289
Dimetiletilcarbinol	$C_5H_{12}O$		101,8	4,283
Propionato metilico	$C_4H_8O_2$	87,80	79,3	4,289

Si vede che queste sostanze di natura chimica diversissima, ma di peso molecolare uguale, hanno degli innalzamenti capillari, se non uguali, almeno molto vicini, dimodochè non possiamo dubitare ch'essi stiano in un qualche rapporto coi pesi molecolari.

Quale sia questo rapporto, cercherò di schiarirlo subito, confrontando sostanze isomere confrontabili e ordinandole secondo i loro punti di ebollizione in ordine discendente:

	t° di eboll.	α°	N
Acetato metilico	55,2	4,556	27,2
Formiato etilico	53,6	4,528	26,8
Formiato propilico . . .	87,5	4,485	20,6
Propionato metilico . . .	79,5	4,289	20,6
Acetato etilico	75,5	4,268	20,2
Butirrato metilico . . .	103	4,036	15,9
Acetato propilico . . .	102	4,022	15,6
Propionato etilico . . .	99	3,980	15,6
Propionato propilico . .	121,5	3,804	12,6
Butirrato etilico	119	3,769	12,5
Formiato isoamilico . . .	123,5	4,064	13,3
Acetato isobutilico . . .	112,8	3,923	12,8
Propionato amilico . . .	160,5	3,459	8,8
Butirrato isobutilico . .	157	3,417	8,6
Alcool propilico	97,1	4,718	29
Alcool isopropilico . . .	81,3	4,592	28,2
Butirrato metilico . . .	103	4,036	15,9
Isobutirrato metilico . .	92,3	3,965	15,7
Butirrato etilico	119	3,769	12,5
Isobutirrato etilico . . .	110	3,692	12,2
Butirrato propilico . . .	143	3,621	10,4
Isobutirrato propilico . .	135	3,544	10,2
Butirrato isobutilico . .	157	3,417	8,6
Isobutirrato isobutilico .	149	3,368	8,5

Questa tavola ci insegna che:

« Nella serie grassa, tra isomeri confrontabili, quello a punto d'ebollizione più elevato ha l'innalzamento (α^2) maggiore e maggiore anche il numero di molecole sollevate (N.) ».

Se consideriamo invece la tavoletta che qui segue:

	t° di eboll.	α^2	N
Xilene { orto	141	4,437	16,0
{ meta	139,2	4,437	15,9
Etilbenzina	135,9	4,495	16,2
Mesitilene	165	4,085	12,6
Etiltoluene	161,8	4,184	12,9
Propilbenzina	158,7	4,219	13,0

troviamo: « Nella serie aromatica tra idrocarburi isomeri, quello a punto di ebollizione più elevato ha l'innalzamento (α^2) minore e minore il numero di molecole sollevate (N).

Queste due deduzioni trovano un esatissimo riscontro in due altre di suono quasi identico, contenute nella mia memoria sui volumi molecolari e che esprimono le relazioni che passano tra i volumi specifici ed i punti di ebollizione delle sostanze appartenenti alla serie grassa ed alle serie aromatiche.

Da quanto si è visto dobbiamo necessariamente concludere che l'innalzamento α^2 dipende essenzialmente dalla concatenazione degli atomi nell'interno della molecola e perciò anche dalla natura chimica della sostanza.

Dunque: L'innalzamento α^2 non è solo una funzione del peso molecolare, ma dipende.

1. Dal peso molecolare, che essendo uguale produce innalzamenti non molto diversi.

2. Dalla natura chimica delle sostanze, perchè corpi isomeri, ma non confrontabili, hanno degli innalzamenti che non seguono in niente le regolarità relative ai punti di ebollizione che si osservano tra isomeri confrontabili, e perciò α^2 dipende.

3. Dalla concatenazione degli atomi nella molecola.

Sulla deduzione delle costanti capillari dai pesi molecolari.

La costante $N = 1000 \frac{\alpha^2 s}{2m}$, comprendendo per ogni sostanza tre dati fisici di grande importanza, sarà per lo studio nostro

assai più adatta che non la sola elevazione capillare α^2 . Perciò in quel che segue ci riferiremo esclusivamente a questa nuova costante.

Nella tavola antecedente abbiamo visto che due sostanze isomere e perfettamente confrontabili non danno gli stessi valori per N, i quali differiscono sempre di alcune unità nella prima decimale, ossia, essendo $N = 1000 \frac{\alpha^2 s}{2m}$, nella quarta decimale del valore genuino.

Abbiamo visto bensì che queste differenze seguono una certa legge rispetto ai punti di ebollizione delle sostanze, ma essendo quelle differenze sempre piccole rispetto alle differenze tra i valori di N, appartenenti a sostanze di una stessa serie omologa, ammettiamo per ora come cosa approssimativa che, per sostanze isomere, vi sia lo stesso numero di molecole sollevate.

Del resto se tra i diversi valori di N, corrispondenti ad un gruppo di isomeri, noi prendessimo la media e con questa ricalcolassimo α^2 , troveremmo per queste dei valori vicinissimi a quelli delle diverse sostanze isomere.

Se ora sul quadro generale dei risultati, annesso a questa memoria, cerchiamo tutte le diverse sostanze che forniscono un valore di N uguale p. es. a 16,0 troviamo:

Esane	C_6H_{14}	$N =$	16,1
Xileni e Etilbenzina	C_8H_{10}	$N =$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,0 \\ 15,9 \\ 15,8 \\ 16,2 \end{array} \right.$
Eteri della formola	$C_5H_{10}O_2$	$N =$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,8 \\ 15,6 \\ 15,6 \\ 15,9 \\ 15,7 \end{array} \right.$

Il che vuol dire che sostanze delle formole:



sono tra loro equivalenti rispetto al numero di molecole sollevate.

C_6H_{14} si distingue da C_8H_{10} per C_2 in meno e H_4 in più, ossia rispetto alla costante N:



C_8H_{10} si distingue da $C_5H_{10}O_2$ per C_3 in più e O_2 in meno, ossia rispetto alla costante N:

$$3C = 20$$

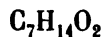
Vediamo se queste equivalenze non fossero causali e prendiamo un altro caso. Scegliamo per esempio tutte quelle sostanze il di cui N sia uguale a 10,5 circa.

$$\text{Dibutile } C_8H_{18} \quad N = 10,5$$

$$\text{Cimene } C_{10}H_{14} \quad N = 10,4$$

$$\text{Eteri della } C_7H_{14}O_2 \text{ formola } N = \begin{cases} 10,6 \\ 10,2 \\ 10,4 \\ 10,2 \\ 10,8 \end{cases}$$

Che vuol dire che sostanze delle formole



sono equivalenti rispetto al numero di molecole sollevate.

C_8H_{18} si distingue da $C_{10}H_{14}$ per C_2 in meno e H_4 in più, ossia rispetto alla costante N:

$$2C = 4H$$

$C_{10}H_{14}$ si distingue da $C_7H_{14}O_2$ per C_3 in più e O_2 in meno, ossia rispetto alla costante N:

$$3C = 20.$$

Prendiamo ora per esempio quelle sostanze che forniscono N circa uguale a 27.

$$\text{Benzina } C_6H_6 \quad N = 27,3$$

$$\text{Eteri della } C_3H_6O_2 \text{ formola } N = \begin{cases} 27,2 \\ 26,8 \end{cases}$$

C_6H_6 differisce da $C_3H_6O_2$ per C_3 in più e O_2 in meno. Dunque:

$$3C = 20$$

Come nuovo esempio prenderemo la serie di quelle sostanze che danno N = 13 circa:

$$\text{Idrocarburi } C_9H_{12} \quad N = \begin{cases} 13 \\ 12,9 \\ 12,6 \end{cases}$$

$$\text{Eteri della } C_6H_{12}O_2 \text{ formola } N = \begin{cases} 13,3 \\ 12,8 \\ 12,6 \\ 12,5 \\ 12,2 \end{cases}$$

C_9H_{12} differisce da $C_6H_{12}O_2$ per C_3 in più e O_2 in meno dunque:

$$3C = 20$$

Le sostanze che hanno $N = 20,3$ circa sono:

Toluene C_7H_8 $N = 20,1$

Eteri della $C_4H_8O_2$ formola $N = \begin{cases} 20,6 \\ 20,2 \\ 20,6 \end{cases}$

C_7H_8 differisce da $C_4H_8O_2$ per C_3 in più e O_2 in meno. Dunque:

$$3C = 2O.$$

Questi esempi basteranno per provare, che queste equivalenze non sono causali, ma che realmente un dato numero di atomi di una specie può sostituirsi mediante un dato numero di atomi di un'altra specie, senza che avvenga una variazione maggiore nelle costanti capillari, di quella che si osserva tra sostanze isomere confrontabili. Variazione che, come si è visto, è sempre piccola.

Dalle equivalenze:

$$2C = 4H \quad e \quad 3C = 2O$$

possiamo rilevare queste altre, più adatte ai nostri scopi:

$$C = 2H$$

$$O = 3H$$

Equivalenze che ci mettono in grado di sostituire alla formula molecolare di qualunque sostanza, contenente carbonio, idrogeno e ossigeno, un dato numero di atomi d'idrogeno che, se esistesse realmente allo stato di molecola, formerebbero una sostanza che al punto di ebollizione mostrerebbero la stessa costante capillare N come la sostanza preposta.

Ora possiamo dire che due sostanze dando uguali valori della costante N debbono essere esprimibili, mediante le nuove equivalenze, da uno stesso numero di H , e con questo concetto possiamo cercare di allargare la cerchia delle equivalenze trovate e di estenderle, se sarà possibile anche all'atomo di cloro.

Dimetilacetal $C_4H_{10}O_2$ $N = 18,4$

Cloroformio $CHCl_3$ $N = 18,6$

$$C_4H_{10}O_2 = 24H$$

$$CH = 3H$$

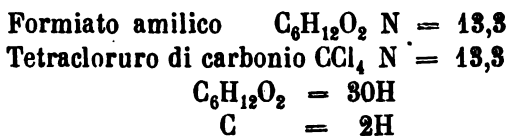
Perciò :

$$Cl_3 = 21H$$

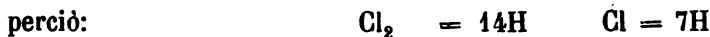
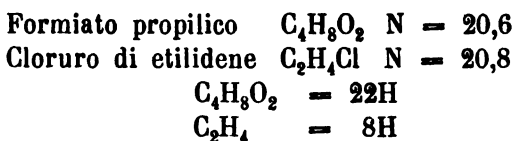
$$Cl = 7H$$

Dunque un atomo di cloro, rispetto alle costanti capillari

equivarebbe a 7 atomi d'idrogeno. Ma questo numero potrebbe essere causale, perciò prendiamo un altro esempio e consideriamo il valore in H del cloro nel tetracloruro di carbonio.



Prendiamo un altro caso:



Secondo il mio parere questi fatti bastano per potere accettare come bene stabilite le equivalenze:



che ci dovranno servire per fare un passo assai importante.

Esprimendo ora i pesi molecolari di un certo numero di sostanze studiate, mediante un numero equivalente di atomi d'idrogeno, noi possiamo formare, per esempio, la tabella seguente:

	H	N
C H ₄ O =	H ₉	59,8
C ₂ H ₆ O =	H ₁₃	38,4
C ₃ H ₈ O =	H ₁₇	29,0
C ₃ H ₆ O ₂ =	H ₁₈	27,0
C ₄ H ₈ O ₂ =	H ₂₂	20,4
C ₈ H ₁₀ =	H ₂₆	16,1
C ₉ H ₁₂ =	H ₃₀	13,1
C ₈ H ₁₈ =	H ₃₄	10,5
C ₈ H ₁₆ O ₂ =	H ₃₈	8,7
C ₁₀ H ₂₂ =	H ₄₂	7,7

Prendendo per ordinate i diversi numeri di atomi d'idrogeno (H) e per ascisse il numero di molecole sollevate (N) corrispondenti ad ogni valore di H, possiamo facilmente stabilire una curva, che non solo esprimerà tutti i dati impiegati per tracciarla, ma che *esprime altresì e con la stessa esattezza i risultati di tutte quante le mie osservazioni* che si riferiscono, come si è visto, a 60 sostanze diverse.

La curva così ottenuta è tracciata sulla rete millimetrica qui unita. Con essa, data una sostanza qualunque, contenente carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, si può, dopo trasformata la formola molecolare della sostanza, mediante la equivalenze sopra discusse, nel suo equivalente in idrogeno, rilevare direttamente la costante capillare N corrispondente alla sostanza proposta.

Determinare cioè a priori il numero di molecole sollevate al punto di ebollizione.

Se poi di questa sostanza fosse già conosciuto a^2 o il volume molecolare al punto di ebollizione, si potrà con grande approssimazione calcolare a priori il valore dell'altra delle due costanti, ancora ignota.

Per far vedere con quanta esattezza la mia curva esprima i dati sperimentali darò qui per un buon numero di sostanze i valori di N trovati sperimentalmente e quelli calcolati mediante la curva.

N			N		
	trovato	calcolato		trovato	calcolato
1 Alcool metilico . . .	59,8	59,8	25 Acetato propilico . .	15,6	16,0
2 " etilico . . .	38,5	38,6	26 Propionato etilico . .	15,6	
3 " allilico . . .	33,8	33,7	27 Butirrato metilico . .	15,9	
4 Acetone . . .	33,6	33,7	28 Isobutirrato metil. .	15,7	
5 Alcool propilico . . .	29	29,0	29 Propilbenzina . . .	13,0	
6 Formiato etilico . . .	26,8	27,0	30 Etiltoluene . . .	12,9	13,0
7 Acetato metilico . . .	27,2		31 Mesitilene . . .	12,6	
8 Benzina . . .	27,3		32 Tetracloruro di carb. .	13,3	
9 Cloruropropilico . . .	23,8	23,4	33 Formiato amilico . . .	13,3	
10 Alcoolisobutilico . .	21,7	21,9	34 Acetato butilico . . .	12,8	
11 Toluene . . .	20,1	20,5	35 Propionato propil. . .	12,6	11,7
12 Acetato etilico . . .	20,2		36 Butirrato etilico . . .	12,5	
13 Formiato propil. . .	20,6		37 Valerianato metil. . .	12,9	
14 Propionato metil. . .	20,6	18,1	38 Caprilene . . .	11,5	
15 Cloruro d'etiliden. . .	20,8		39 Octane . . .	10,5	
16 Dimetilacetale . . .	18,4		40 Acetato amilico . . .	10,6	10,6
17 Cloroformio . . .	18,6	17,4	41 Cimene . . .	10,4	
18 Alcool amilico . . .	17,4		42 Butirrato propil. . .	10,4	
19 Esane . . .	16,1	16,0	43 Valerianato etilico . .	10,8	
20 Xilene 1,2 . . .	16,0		44 Propionato amil. . .	8,8	
21 " 1,3 . . .	15,9		45 Butirrato butilico . .	8,6	8,8
22 " 1,4 . . .	15,8		46 Isobutirrato butil. . .	8,5	
23 Etilbenzina . . .	16,2		47 Valerianato propil. . .	8,8	
24 Formiato butilico . .	15,8		48 Diisoamile . . .	7,7	7,7

Credo che questi esempi basteranno per far vedere con quanta approssimazione le osservazioni sono rese dalla nostra curva. Riguardo alle piccole deviazioni che vi si scorgono farò osservare:

1. Sul valore di N si concentrano tutti gli errori provenienti dalla determinazione delle costanti capillari, dei pesi specifici al punto di ebollizione e specialmente dalle impurità delle sostanze che, con tutte le cure, non saranno sempre evitabili.

2. Le differenze osservate non sono maggiori di quelle che, come abbiamo visto, s'incontrano tra tutte le sostanze isomere e chimicamente confrontabili.

Tra tutte quante le mie numerose osservazioni non ve ne sono che due dei quali i valori trovati si distaccino sensibilmente da quelli forniti dalla curva. L'amilene sebbene fornisca $N = 22$ mentre si calcolerebbe $N = 23,4$, non lo posso considerare come una eccezione, giacchè esso contiene quantità notevoli di pentane secondario, che non si può assolutamente separarne e che deve necessariamente abbassare assai il valore della costante N .

Le due eccezioni osservate sono:

Diallile	trovato 18,3	calcolato 20,5
Cloruro di etilene	trovato 24,6	calcolato 20,5

Sia una impurità nel diallile, oppure la presenza delle due lacune nella molecola, non lo saprei dire, ma in quanto al cloruro di etilene, credo che ulteriori studi potranno facilmente risolvere la quistione. Il suo isomero il cloruro di etilidene dà un valore perfettamente regolare.

Prendendo come si è visto $Cl = H_7$ e, trasformando la molecola $CH_3 - CHCl_2$ nel suo equivalente in H , si rileva dalla curva $N = 20,5$ mentre l'osservazione fornisce $N = 20,8$.

L'equivalenza $Cl = H_7$ è stata stabilita partendo da sostanze diversissime sì, ma sempre però tali che contenessero, o un solo atomo di cloro oppure alcuni di questi, ma tutti attaccati ad uno stesso atomo di carbonio, mentre nel cloruro di etilene abbiamo due atomi di cloro legati a due carboni diversi.

Gli studi sui volumi molecolari dei composti clorurati fatti da Staedel hanno dimostrato che il contributo portato al volume totale della molecola, ossia l'equivalente in volume dell'atomo di cloro isolato o legato insieme ad altri ad uno stesso atomo di carbonio è diversissimo dal valore dell'atomo di cloro che entrasse in una molecola contenente già del cloro, ma andasse a legarsi ad un atomo di carbonio ancora libero da questo elemento.

La straordinaria differenza nei volumi molecolari dei due isomeri sopradetti, attesta quanto dico:

$$\text{Vol. CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} = 85,24$$

$$\text{Vol. CH}_3 - \text{CHCl}_2 = 88,55$$

È dunque assai probabile che anche rispetto alle costanti capillari, il cloro, secondo la sua funzione nella molecola, possa avere dei valori (in H) diversi, come possiede tre valori in volume diversissimi, e che un atomo di cloro, entrando in una molecola già contenente di questo elemento e fissandosi ad un carbonio ancora intatto, non sia equivalente a 7H, ma ad un numero di H un poco minore. Come dissi, con un nuovo materiale sperimentale che già sto preparando, sarà facile discutere queste ed altre quistioni qui ancora non accennate.

Considerando il grande numero di osservazioni fatte e considerando di più che per un grande numero di sostanze, prima di studiarle io aveva, mediante la curva, determinate a priori le diverse costanti capillari e sempre l'osservazione diretta corrispondeva esattamente alla deduzione teorica, io credo che si debba ammettere come un fatto sicuro che *dalla semplice formola chimica si possa a priori e con grande approssimazione calcolare le costanti capillari dei liquidi al loro punto di ebollizione.*

Rimane ancora da fare qualche osservazione sulla natura e le proprietà della nostra curva risolutiva.

Osservando la forma e l'andamento della curva si rimane colpiti dalla tendenza che mostra nelle sue estremità di farsi quasi parallela alle sue coordinate, ossia all'asse degli N e l'asse degli H. Il suo significato si potrebbe forse esprimere in parole dicendo:

Per pesi molecolari (ridotti in H) molto elevati, il numero di molecole sollevate tende a divenire piccolissimo, decrescendo però assai lentamente, mentre per pesi molecolari (in H) piccoli, il numero delle molecole sollevate tende rapidamente a divenire infinitamente grande. Difatti noi vediamo che da H_{13} a H_9 , dunque per una diminuzione di 4 unità nell'ordinata, abbiamo un aumento di circa 22 unità nell'ascisse. Ma se sulla ordinata scendiamo di altre 4 unità, se prendessimo dunque il valore di N corrispondente ad H_5 , troveremmo un aumento enormemente maggiore.

L'acqua H_2O ridotta in idrogeno è uguale a 5 H. Dalla formola di Frankenheim per i valori di α^2 dell'acqua alle diverse temperature.

$$13,386 - 0,02751 t - 0,000014 t^2$$

si rileva

$$a^2 \text{ a } 100^\circ = 12,445 \quad \frac{a^2 s}{2} = 5,965 \quad N = 337,16$$

Dunque da H_{13} a H_9 N aumenta di 22

da H_9 a H_5 N aumenta di 277,1

In quel che segue, per maggiore brevità chiamerò:

y = l'asse degli N .

x = l'asse degli H .

Era mio desiderio di esprimere la mia curva mediante una equazione che desse i valori della ascisse per tutti i valori conosciuti delle ordinate ed ebbi perciò ricorso al solito metodo dei minimi quadrati.

Tentai varie espressioni della forma:

$$y = a - bx - cx^2 - dx^3$$

introducendo prima i soli quadrati, poi i cubi e finalmente le quarte potenze delle ordinate nel calcolo senza riescire nel mio intento.

Dopo una lunga serie di tentativi mi fu dato di constatare ch'essa è una curva logaritmica della quale facilmente si lascia determinare l'equazione. Prima però di dare l'espressione trovata bisogna che aggiunga una osservazione.

Nel mio materiale sperimentale vi sono 58 sostanze che, ridotte in idrogeno forniscono dei valori di H uniformemente distribuite tra H_{15} e H_{42} , ma non posseggo che due sole sostanze che, ridotte in idrogeno diano dei valori inferiori a H_{15} .

Esse sono:

$$\text{Alcool etilico} = H_{13} \quad N = 38,5$$

$$\text{Alcool metilico} = H_9 \quad N = 59,8$$

Per tutto il tratto della curva da $N = 33,7$ fino a $N = 60$ non vi sono dunque che due sole osservazioni ed è impossibile che con queste la curva sia tracciata esattamente, tanto che mi sono deciso nel calcolo della curva di abbandonare queste due osservazioni tra loro tanto discoste e di cominciare il calcolo al punto $N = 33,7$, che sul disegno è stato segnato con una piccola linea perpendicolare.

L'espressione dunque che rende perfettamente tutto l'andamento della curva è la seguente:

$$y = \frac{e^{6'482928 - 0'0167628x}}{x}$$

Nella quale significa:

y = asse e valori della N (numero di molecole sollevate)

x = asse e valori della H

e = base dei logaritmi naturali.

Per il calcolo sarà forse più comodo di dare all'equazione quest'altra forma:

$$\log y = 2,8155 - 0,00728 x - \log x.$$

Finalmente per far vedere con quanta approssimazione la curva venga resa dall'equazione offerta, trascriverò qui per i diversi valori di x i corrispondenti valori di y trovati sulla curva e calcolati mediante la mia formola:

x	y trovato sulla curva	y calcolato colla formola generale
15	33,7	33,9
16	31,3	31,2
17	29,0	28,9
18	27,0	26,9
19	25,1	25,0
20	23,4	23,4
21	21,9	21,9
22	20,5	20,5
23	19,2	19,3
24	18,1	18,2
25	17	17,2
26	16	16,2
27	15,2	15,4
28	14,4	14,6
29	13,6	13,8
30	13	13,1
31	12,4	12,5
32	11,7	11,9
33	11,2	11,2
34	10,7	10,8
35	10,2	10,3
36	9,7	9,9
37	9,3	9,5
38	8,8	9,0
39	8,5	8,7
40	8,2	8,3
41	7,9	7,8
42	7,7	7,7

Abbiamo così raggiunto lo scopo che ci eravamo prefisso, di rintracciare cioè il nesso che lega il valore delle costanti capillari

alla composizione delle sostanze. Abbiamo trovato una semplice formola mediante la quale, data la composizione di una sostanza, si può con grande approssimazione calcolarne a priori le costanti capillari.

Ma abbiamo anche visto che le varie sostanze chimicamente isomere, o equivalenti in virtù delle equivalenze capillari trovate, non mostrano esattissimamente la stessa costante capillare N , che cioè anche la disposizione relativa degli atomi oppure la loro funzione chimica speciale nella molecola è di una qualche, sebbene subordinata influenza.

Lo studio di questa influenza che richiede però metodi di ricerca alquanto diversi da quelli fin qui impiegati, formerà l'argomento di una futura memoria.

Moden, amaggio 1883.

* RISULTATI SPERIMENTALI
Costanti relative al punto di ebollizione

a_2 $1/2 a_2 s$ N

1	Esane normale	C ₆ H ₁₄	4,514	1,386	16,5
2	Diisobutile-Octane	C ₈ H ₁₈	3,909	1,205	10,5
3	Diisoamile-Decane	C ₁₀ H ₂₂	3,579	1,096	7,7
4	Amilene	C ₅ H ₁₀	4,852	1,541	22,0
5	Caprilene	C ₈ H ₁₆	4,080	1,286	11,5
6	Diallile	C ₆ H ₁₀	4,627	1,504	18,3
7	Benzina	C ₆ H ₆	5,245	2,127	27,3
8	Toluene	C ₇ H ₈	4,746	1,846	20,1
9	Xilene orto 1,2	C ₈ H ₁₀	4,437	1,677	16,0
10	" meta 1,3	C ₈ H ₁₀	4,437	1,679	15,9
11	" para 1,4	C ₈ H ₁₀	4,430	1,670	15,8
12	Etilbenzina	C ₈ H ₁₀	4,195	1,710	16,2
13	Propilbenzina norm.	C ₉ H ₁₂	4,219	1,561	13,0
14	Etiltoluene	C ₉ H ₁₂	4,184	1,546	12,9
15	Mesitilene	C ₉ H ₁₂	4,085	1,506	12,6
16	Cimene	C ₁₀ H ₁₄	3,839	1,391	10,4
17	Alcool metilico	C H ₃ OH	5,107	1,909	59,8
18	" etilico	C ₂ H ₅ OH	4,782	1,765	38,5
19	" propilico	C ₃ H ₇ OH	4,718	1,762	29,0
20	" isopropilico	C ₃ H ₇ OH	4,592	1,702	28,2
21	" isobutilico	C ₄ H ₉ OH	4,416	1,604	21,7
22	" isoamilico	C ₅ H ₁₁ OH	4,289	1,534	17,4
23	Dimetiletilcarbinol	C ₅ H ₁₁ OH	4,283	1,550	17,6
24	Alcool allilico	C ₃ H ₅ OH	5,006	1,955	33,8
25	Cloroformio	C HCl ₃	3,150	2,210	18,6
26	Tetracloruro di carbonio	C HCl ₄	2,756	2,040	13,3
27	Cloruro di etilene	C ₂ H ₄ Cl ₂	4,198	2,429	24,6
28	" etilidene	C ₂ H ₄ Cl ₂	3,684	2,052	20,8
29	" propilico	C ₃ H ₇ Cl	4,359	1,866	23,8
30	Acetone	C ₃ H ₆ O	5,189	1,947	33,6
31	Paraldeide	C ₃ H ₂ O ₃	3,530	1,542	11,7
32	Dietilacetal	C ₆ H ₁₄ O ₂	3,656	1,346	11,4
33	Dimetilacetal	C ₄ H ₁₀ O ₂	4,002	1,639	18,4
34	Etere	C ₄ H ₁₀ O	4,521	1,571	21,3
35	Formiato etilico	C ₃ H ₆ O ₂	4,528	1,976	26,8
36	" propilico	C ₄ H ₈ O ₂	4,485	1,811	20,6
37	" isobutilico	C ₅ H ₁₀ O ₂	4,149	1,615	15,8
38	" isoamilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	4,064	1,540	13,3
39	Acetato metilico	C ₃ H ₆ O ₂	4,556	1,010	27,2
40	" etilico	C ₄ H ₈ O ₂	4,268	1,771	20,2
41	" propilico	C ₅ H ₁₀ O ₂	4,022	1,592	15,6
42	" isobutilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,983	1,489	12,8
43	" isoamilico	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,720	1,381	10,6
44	Propionato metilico	C ₄ H ₈ O ₂	4,289	1,806	20,6
45	" etilico	C ₅ H ₁₀ O ₂	3,980	1,584	15,6
46	" propilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,804	1,461	12,6
47	" isobutilico	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,544	1,324	10,2
48	" isoamilico	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,459	1,262	8,8
49	Butirrato metilico	C ₅ H ₁₀ O ₂	4,036	1,625	15,9
50	" etilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,776	1,454	12,6
51	" propilico	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,621	1,350	10,4
52	" isobutilico	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,361	1,221	8,5
53	Isobutirrato metilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,965	1,595	15,7
54	" etilico	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,692	1,418	12,3
55	" propilico	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,544	1,319	10,2
56	" isobutilico	C ₉ H ₁₈ O ₂	3,368	1,220	8,5
57	Valerianato metilico	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,853	1,503	12,9
58	" etilico	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,600	1,349	10,8
59	" propilico	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,459	1,262	8,8

LETTERATURA DELL'ARGOMENTO

-
- Mendelejeff, *Annalen di Liebig* 1861, vol. 119, p. 1 — Poggendorff 1870, vol. 141, p. 618—*Comptes rendus*, vol. 50, pag. 52; vol. 51, p. 97.
- Mendelejeff Goutkowsky, *Beiblätter I*, p. 455.
- Frankenheim, *Annalen di Poggendorff* 1847, vol. 69, p. 177. — *Cohäsion-lehre*, Breslau 1835.
- Poisson, *Nouvelle théorie de l'action capillaire*. Paris 1831.
- Brunner, *Poggendorff* 1847, vol. 70, p. 481.
- Wolf, *Annales de Chimie et de Phys.* 1857, vol. 49, p. 259.
- Drion, *Annales de Chimie et de Phys.* 1859, vol. 56, p. 221.
- Wilhelmy, *Poggendorff*, vol. 122, p. 1; vol. 121, p. 44, vol. 119, p. 177.
- Waterston, *Philosoph. Magazine. Serie 4^a*; vol. 15, 1858.
- Bartoli, *Nuovo Cimento* (3) 6, p. 141, 1879.
- Cantoni, *Accademia dei Lincei (Atti)* (3) 4, p. 74, 1880.
- Mousson, *Poggendorff* 1871, vol. 142. p. 405.
- Quincke, *Poggendorff* 105, 134, 135, 138, 139, 160.
- Dardaux, *Annales de Chimie et de Phys., Serie 5^a, t. XIII.*
- Buligineky, *Poggendorff*, 134.
- Röntgen, *Wiedemann's, Annalen III*, p. 321.
- Bède. *Mémoires couronnés de Bruxelles*, t. XXX.
- Simon, *Annales de Chimie et de Phys. Serie 3^a*, vol. 32, p. 5.
- Valson, *Annales de Chimie et de Phys. Serie 4^a*, vol. 20, p. 361.
- Decharme, *Annales de Chimie et de Phys. Serie 4^a*, vol. 27, p. 228.
- Pawlewsky, *Berichte della Società chimica. Berlino*, vol. 15, p. 2460.
- Staedel, *Berichte della Società chimica. Berlino*, vol. 15, p. 2559.
- Van der Waals, *Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes.*
Appendice.
-

Sulla crisocolla dei Monti Rossi all'Etna;

Breve nota del Prof. GIOVANNI FREDA

Leggendo la classica opera del Waltershausen sull'Etna, nella seconda parte di essa, ove l'illustre scienziato descrive i minerali della regione etnea, mi accadde di notare, che, parlando dell'*atacamite*, egli accenna trovarsi essa anche sotto forma di piccole concrezioni globose sulla lava dei Monti Rossi, presso Nicolosi.

Ciò mi richiamò alla mente il fatto, che al 1878, avendo io ricevuto alcuni saggi di quella lava, alla cui superficie erano sparsi quà e là dei piccoli grumi verdi, ebbi voglia di sottoporli all'analisi; la quale mi condusse a riferire nettamente quel minerale alla *crisocolla*. Allora io non aveva ricevuto ancora l'onore di vedere i miei piccoli lavori accolti con benigna indulgenza dall'onorevole Accademia delle Scienze di Napoli, onde dovetti contentarmi di far cenno della cosa al chiarissimo Direttore del Museo Mineralogico, e mio Maestro, Prof. Scacchi.

Mi sorprese però l'affermazione del Waltershausen, non sapendo spiegarmi come fosse sfuggito alle sue osservazioni il minerale verde da me esaminato, che pur si trova non scarsamente diffuso sulla superficie delle scorie che costituiscono il cono eruttivo donde sgorgò quella famosa lava. D'altra parte, sarebbe stato un mancar di rispetto a quel venerato nome il solo supporre, che il W. volesse alludere precisamente alla *crisocolla*; e che questa fosse stata da lui, avuto riguardo alle sole apparenze esteriori, creduta *atacamite*.

Ad ogni modo, per dissipare ogni dubbio dal mio animo, mi affrettai di farmi spedire qualche altro saggio di quella lava, dal punto indicato; e staccati i tubercoletti verdi dalla superficie di essa, ed unitili ad altri pochi esistenti su di un antico esemplare da me conservato, ne feci novellamente l'analisi. E questa non mi diede risultati diversi da quelli prima ottenuti, che mi mostravano, come dissi, doversi quel minerale riferire non ad altro, che alla *crisocolla*.

Con ciò non intendo già di affermare che l'*atacamite* non esista su quella lava. Mi preme solo di far rilevare, che il minerale verde, il quale sotto forma di piccole concrezioni globose trovasi

sparso sulle scorie ai Monti Rossi, non sia che crisocolla: che inoltre il Waltershausen nella sullodata recente opera, ove fa l'esatta enumerazione e disamina dei minerali dell'Etna, non fa alcun cenno di questa specie, la quale quindi deve essere annoverata fra le altre numerose che rendono così interessante lo studio di quel vulcano.

Finisco col dare alcune notizie intorno all'aspetto, sotto il quale suole ivi presentarsi questo minerale. La varietà più pura s'incontra sotto la forma di piccoli grumi, a superficie scabra ed irregolare, di color verde tendente all'azzurro, notevolmente traslucidi, e dotati di splendore quasi vetroso. Ma l'aspetto più frequente è quello di tubercoli molto depressi, a superficie liscia, e fortemente aderenti alla roccia sottostante. Essi hanno splendore resinoide, e talvolta si mostrano di color bruno, dovuto ad una velatura di ossido di rame. Altre volte la superficie di questi è terrosa ed appannata per effetto di alterazione più o meno profonda, e il color verde è sbiadito e volge al bianchiccio: in tal caso la sostanza suol dare con gli acidi notevole effervescenza, dovuta alla presenza di carbonato di rame e anche di carbonato calcico.

Rispetto alla composizione, essa è abbastanza variabile, come suole avvenire generalmente della crisocolla. Oltre i costituenti essenziali di questa specie, vi si trovano poi anche piccole quantità di allumina e di ossido ferrico, e anche di calce, soprattutto nella varietà alterata: in questa la quantità dell'acqua è inoltre alquanto deficiente.

Fra le analisi eseguite, non citerò che quella che esprime la composizione della varietà più pura: essa è la seguente:

H ₂ O	18,72
SiO ₂	35,41
CuO	44,43
Al ₂ O ₃	} tracce
Fe ₂ O ₃	
CaO	
	<hr/>
	98,56

La formola, che si deduce da una siffatta composizione centesimale, è, come può vedersi, poco lontana da quella della *crisocolla* tipica, la quale è espressa da $\text{CuOSiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

di F. CANZONERI e G. SPICA

Le nostre esperienze infatti ci hanno condotto a risultati ben differenti, che passeremo a descrivere.

I. Condensazione di acetone ed acetamide in presenza di cloruro di zinco fuso.

Si sono scaldati in tubi chiusi, acetone, acetamide e Cl_2Zn , per 5 o 6 ore, a $135-140^\circ$. Ogni tubo conteneva 20 gr. di acetone per 8 gr. di acetamide e 30 gr. di Cl_2Zn . All'apertura dei tubi non si trovò pressione. Il contenuto era una massa vischiosa rosso-bruna, che venne estratta coll'aggiunta di acqua,

La soluzione resa fortemente alcalina con potassa venne in seguito agitata ripetute volte con etere. L'etere, che si era colorato in rosso, separato dalla massa acquosa contenente idrato di zinco indisciolto, fu posto in altro imbuto a chiavetta, lavato ed agitato con una sufficiente quantità di ac. cloridrico diluito, che vi si era aggiunto gradatamente. La soluzione cloridrica, colorata, venne alla sua volta agitata tante volte con etere, finchè quest'ultimo non separavasi più colorato, e finalmente neutralizzata con KOH (soluz. al 30 %). Si raccolse allora alla parte superiore del liquido uno strato oleoso, di odore fortemente ammoniacale, che fu separato accuratamente per imbuto a chiavetta, lavato e posto a disseccare sopra potassa caustica fusa di fresco. In questo stato fu lasciato per 24 ore.

Sottoposto alla distillazione passò: una piccola quantità sotto 160° , la massima parte da 160 a 180° , il resto da 180 a 300° .

La porzione $160-180^\circ$ venne frazionata, raccogliendo come segue:

Prima di 160°	(Piccola quantità)
160-162°	(La maggior parte)
162-165°	(Un poco meno)
165-168°	(Ancora meno)
168-170°	(Piccola quantità).

Come si vede, il punto di ebollizione di questo liquido è situato verso $162-163^\circ$, salvo a correggersi convenientemente. Esso possiede tutti i caratteri degli alcaloidi; è leggermente colorato in giallo d'oro, ma si altera però prontamente per l'esposizione all'aria, ossidandosi e imbrunendo. Avuto riguardo a questa sua estrema ossidabilità noi, subito distillato, l'abbiamo chiuso in bolicine pesate che poi ci servirono per le analisi. Possiede un odore

etereo piuttosto grato e nello stesso tempo ammoniacale, è molto volatile, insolubile o quasi in acqua, solubilissimo in alcool ed etere. Si scioglie pure negli acidi diluiti e dà fumi bianchi all'avvicinarsi di una bacchetta bagnata di HCl. La soluzione cloridrica svaporata a forte calore annerisce, lentamente, lascia un residuo sciropposo in cui si distinguono dei prismetti incolori. In modo simile si comportano tutti gli altri sali. Qualche goccia della soluzione del cloridrato iniettata sotto l'epidermidè di una rana ne ha prodotto la morte dopo pochi minuti.

Diverse analisi e determinazioni di azoto fatte sopra porzioni di alcaloide proveniente da diverse preparazioni, ma comprese sempre tra 160-165°, ci diedero i risultati seguenti.

I. Gr. 0,2977 di sostanza fornirono gr. 0,8612 di CO₂ e gr. 0,3110 di H₂O.

II. Gr. 0,2208 di sostanza fornirono gr. 0,6380 di CO₂ e gr. 0,2325 di H₂O.

III. Gr. 0,2016 di sostanza fornirono gr. 0,5774 di CO₂ e gr. 0,2063 di H₂O.

IV. Gr. 0,2632 di sostanza fornirono cc. 25,8 di N (P = 764m., t = 22,7°).

V. Gr. 0,2308 di sostanza fornirono cc. 22 di N (P = 763,4mm., e t = 27°).

VI. Gr. 0,1984 di sostanza fornirono cc. 18 di N (P = 763,5mm., e t = 27,4°).

Cioè per 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbonio	78,89	78,80	78,11	—	—	—
Idrogeno	11,20	11,24	11,37	—	—	—
Azoto	—	—	—	10,99	10,02	10,53

La teoria per un alcaloide C₉H₁₅N richiede per 100:

C — 78,83; H — 10,95; N — 10,21.

Cloroplatinato. Aggiungendo una soluzione di cloruro platinico ad una soluzione del cloridrato si deposita subito il cloroplatinato sotto forma di un precipitato giallo-arancio.

È costituito da romboedri, solubili in acqua, bollente, da cui può cristallizzare, insolubili in alcool. Dissecato nel vuoto ed analizzato fornì i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2737 di cloroplatinato fornirono cc. 11,2 di N (P = 762,5mm.; t = 21,7°.)

II. Gr. 0,4000 di cloroplatinato fornirono gr. 0,1145 di Pt.

III. Gr. 0,2184 di cloroplatinato fornirono gr. 0,0625 di Pt.

IV. Gr. 0,3500 di cloroplatinato fornirono gr. 0,1001 di Pt.

V. Gr. 0,2803 di cloroplatinato fornirono gr. 0,0899 di Pt.

VI. Gr. 0,2366 di cloroplatinato fornirono gr. 0,0672 di Pt.

VII. Gr. 0,3003 di cloroplatinato fornirono gr. 0,3492 di CO₂ e gr. 0,1402 di H₂O.

Cioè per 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbonio	—	—	—	—	—	—	31,71
Idrogeno	—	—	—	—	—	—	5,18
Azoto	4,66	—	—	—	—	—	—
Platino	—	28,60	28,61	28,60	28,86	28,40	—

La teoria pel cloroplatinato (C₉H₁₅NHCl)₂PtCl₄ richiede per 100:

C — 31,48; H — 4,66; N — 4,08; Pt — 28,71.

Cloroaurato. Aggiungendo una soluzione concentrata di cloruro di oro ad una soluzione del cloridrato si deposita subito in fiocchi gialli che non tardano a riunirsi in massa dura di cristallini color giallo di cromo. Il cloroaurato è insolubile in acqua, discretamente solubile in alcool. È molto alterabile, ma può cristallizzare da un miscuglio di acqua ed alcool in lunghi prismi che si fondono a 125-127°. Disseccato e sottoposto all'analisi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2665 di sostanza lasciarono gr. 0,1104 di Au. Cioè:

Au — 41,42 %.

La teoria per la formola C₉H₁₅NHClAuCl₃ richiede per 100:

Au — 41,54.

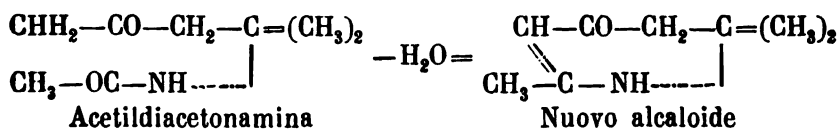
La formola e i caratteri di questo alcaloide si accordano perfettamente colla *deidrotriacetonomina* rinvenuta da Heintz (Ann. 174, 167; 183, 276) tra le basi acetoniche nell'azione dell'ammoniaca sull' acetone.

Nel caso nostro dunque l'acetone si comporta verso l'acetamide nel modo stesso che si comporta verso l'NH₃, e verso le amine, raggiungendo però un alto grado di condensazione; se non che il

gruppo acetilico $\text{CO}-\text{CH}_3$, attaccato all'azoto, per l'azione dell'acqua, sia di quella formatasi nella reazione, sia nelle successive operazioni di estrazione, si stacca lasciando al suo posto un atomo d'idrogeno.

Non è dunque improbabile che aumentando molto la quantità del disidratante ed operando nel tempo stesso a più bassa temperatura, si possano ottenere alcaloidi, sempre dello stesso tipo, ma in cui la condensazione comprenda anche il radicale $\text{CO}-\text{CH}_3$.

Così dall'acetildiacetonamina, che senza dubbio è un termine di passaggio alla formazione dell'alcaloide $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, si può prevedere, per eliminazione di $1\text{H}_2\text{O}$, la formazione di un alcaloide della stessa composizione di quello che abbiamo ottenuto dall'ossido di mesetile, come appresso diremo.



Ad ogni modo la sintesi della β -collidina non è realizzabile con questo mezzo, quantunque le belle esperienze di Hantzsch (Ann. l. c.) sulla sintesi dell'etere biidrocollidindicarbonico, lasciassero in certo modo prevedere che una simile condensazione dovesse anche avvenire tra l'acetone e l'acetamide, giacchè l'ammonaldeide può considerarsi come una biidroacetamide:

$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, e l'etere acetacetico non è che un derivato dell'acetone.

È stato anche provato da Hantzsch (Ann. l. c. p. 26) e da noi che l'acetamide non si comporta verso l'etere acetacetico stesso come l'ammonaldeide. Noi però abbiamo trovato che scaldando etere acetacetico e acetamide, o formamide, in tubi chiusi con cloruro di zinco e verso 100° , la condensazione avviene facilmente e probabilmente nello stesso senso della reazione di Hantzsch. Siamo attualmente occupati di questo studio.

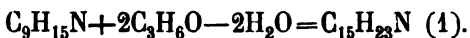
La porzione bollente a $180-300^\circ$, frazionata, si mostrò un miscuglio di alcaloidi tra cui uno, bollente verso 240° , è un liquido denso, color d'ambra, di odore penetrante, alterabile all'aria e per la distillazione.

Di esso abbiamo preparato il cloroplatinato, che si presenta in dodecaedri rossi contenenti il 23, 33 % di platino.

Un alcaloide $C_{15}H_{23}N$ richiede per il cloroplatinato:

$$Pt - 23, 27 \%$$

La formazione di tale alcaloide può interpretarsi coll'equazione:



In altre preparazioni, da porzioni superiori, abbiamo ottenuto cloroplatinati contenenti rispettivamente 19,72; 22,54; 24,09 % di platino e che, come diremo in seguito, trovano riscontro nei cloroplatinati ottenuti dagli alcaloidi della condensazione tra acetone ed acetamide soli, ad alta temperatura.

Tra i liquidi non azotati trattenuti dall'etere abbiamo constatato la presenza di ossido di mesitile, forone, non che di liquidi bollenti sopra 300°.

Cosicchè in questa reazione, contemporaneamente alla deidrotriacetonamina, ch'è il prodotto principale, si forma un miscuglio di alcaloidi più condensati e di sostanze non azotate; anzi scaldando i tubi all'a temperatura di 200°, scomparisce quasi completamente l'alcaloide $C_9H_{15}N$ e si ottengono esclusivamente delle basi bollenti sopra 200°.

II. Condensazione di acetone con formamide in presenza di Cl_2Zn .

Se l'interpretazione che abbiamo dato alla formazione della deidrotriacetonamina è veramente esatta, sostituendo la formamide all'acetamide deve ottenersi lo stesso alcaloide.

L'esperienza ha confermato questa deduzione.

Si sono chiusi quattro tubi contenenti ciascuno 20 gr. di acetone, 6 gr. di formamide e 30 gr. di Cl_2Zn , e si sono scaldati a 130-140°, per 5 ore.

In questo caso però la reazione è completa già a 120°. La massa vischiosa è stata estratta dai tubi, ripigliata con acqua e trattata in modo analogo a quello descritto per l'acetamide.

(1) Heintz, (Ann. 181, 70) scaldando in tubi chiusi, a 160°, triacetaminina ed HCl concentrato, ottenne pure una base $C_{15}H_{23}N$, che chiamò *deidropentacetaminina*. È molto facile che lo nostra sia la stessa base, e in questo caso, nell'esperienza di Heintz si sarebbe formata per l'azione dell'acetone sulla deidrotriacetonamina. Infatti abbiamo osservato che la deidrotriacetonamina e i suoi sali per l'azione di HCl forniscono sempre acetone.

Per distillazione frazionata dell'alcaloide abbiamo ottenuto le seguenti porzioni: 1) 120-140°; 2) 140-160°; 3) 160-163° (porzione più abbondante); 4) 163-166°; 5) 166-170° (piccola porzione); 6) 170-200°; 7) 200-250°; 8) 250-300°; 9) 300-350°. Di queste ultime porzioni ne sono stati fatti i cloroplatinati che si depositano in fiocchi bianco-giallastri resinificabili.

Diremo fin d'ora che le proprietà del prodotto principale, l'odore, il punto di ebollizione e l'abito del cloroplatinato ci avvisarono subito che si trattasse appunto dello stesso alcaloide.

Una determinazione di azoto nella porzione bollente a 160-163°, ci diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2306 di sostanza fornirono cc. 21 di N ($P = 762,8$ mm, $t = 26,6^\circ$).

Cioè per 100:

$$N - 10,09$$

Una determinazione di platino nel cloroplatinato preparato dalla stessa porzione ci diede per gr. 0,4855 di sostanza gr. 0,0530 di Pt. Cioè:

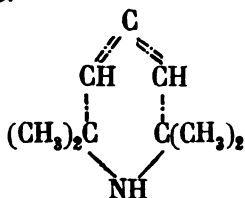
$$Pt - 28,57 \%$$

Di tutte le altre porzioni abbiamo preparato i cloroplatinati e dalle analisi dei medesimi abbiamo dedotto che quelle sino a 200° sono, più o meno, costituite dall'alcaloide $C_9H_{15}N$, mentre le porzioni superiori sono analoghe alle altre ottenute coll'acetamide.

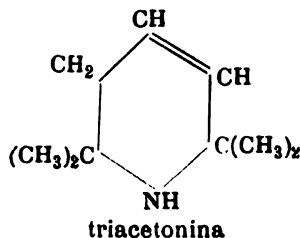
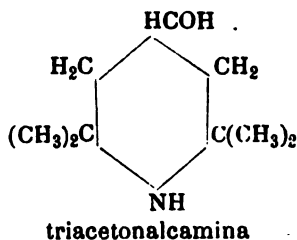
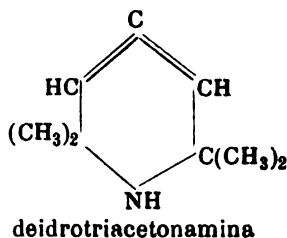
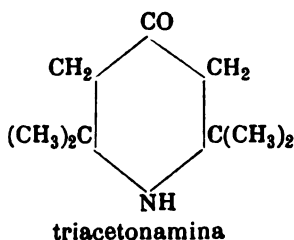
È dunque fuor di dubbio che la base da noi ottenuta è la *deidrotriacetonamina*, sebbene Heintz dia 158° per suo punto di ebollizione e noi abbiamo sempre trovato 162-163°.

Però mentre Heintz ottiene quest'alcaloide come prodotto secondario, quindi in piccola quantità, noi con questo metodo, e specialmente adoperando la formamide, abbiamo un rendimento che raggiunge il 40 % dell'amide impiegata, e che ci permetterà quindi di studiarne in seguito i prodotti di ossidazione e di riduzione.

La costituzione della deidrotriacetonamina, dedotta da Heintz dallo studio dei prodotti di ossidazione della triacetonamina, (Ann. 193, 42) è la seguente:



Da essa, per riduzione, sarà quindi facile passare alla *tri-acetonina*, ottenuta da E. Fischer (Ber. XVI, 649, 1604) dalla *tri-acetonalcamina*, per eliminazione di una molecola di H_2O , e possibilmente alla tetrametilpiperidina corrispondente.



III. Condensazione di acetone con acetamide in tubi chiusi sopra 400°.

Scaldando acetone ed acetamide soli, o con qualche goccia di H_2SO_4 , fino a 250° non avviene condensazione, tranne quella dovuta al solo acetone, ed aprendo i tubi si trova l'amide quasi tutta inalterata.

Se però si eleva la temperatura della stufa fino ai 400°, dopo 5 ore di riscaldamento il contenuto dei tubi è diventato bruno e all'apertura di essi si nota una forte pressione e lo sviluppo di un gas infiammabile (ossido di carbonio). Adoperando lo stesso metodo di estrazione precedentemente accennato, dalla massa bruna vischiosa abbiamo potuto isolare un miscuglio di alcaloidi che bollono decomponendosi a temperature molto elevate, hanno apparenza ed odore (canforeo) simile alle porzioni superiori precedentemente descritte, e si resinificano esposte all'aria come i loro sali. Per separarli abbiamo tentato la precipitazione frazionata dei cloroplatinati

In tal modo si sono ottenute 8 porzioni di cloroplatinati di solubilità crescente.

Le prime sei, meno solubili, hanno tutte la stessa apparenza; sono di color bianco sparco, insolubili in acqua, alquanto solubili in alcool. La 7^a è una polvere giallo-rosea, la 8^a, che si era separata dalle acque madri, è in cristallini microscopici rosso-arancio.

Quest'ultima porzione diede all'analisi risultati che corrispondono per 100, a C—46,48; H—6,40; N—3,63; Pt 21,99.

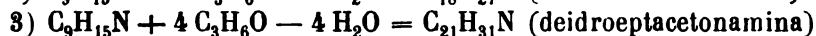
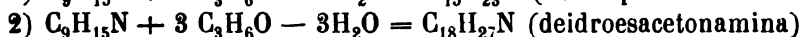
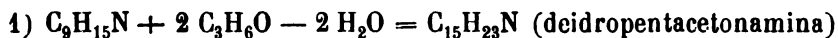
Il cloroplatinato di una base $C_{18}H_{27}N$ richiede per 100: C—46,65; H—6,04; N—3,02; Pt 21,27.

La porzione 3^a analizzata diede per 100:

C—48,20; H—6,83; Pt—19,41.

Il cloroplatinato di una base $C_{21}H_{31}N$ richiede C—50,09; H—6,36; Pt—19,58 %.

Come si vede da queste analisi, si tratta di un miscuglio di alcaloidi tra i quali pare probabile l'esistenza dei due sopracitati, che chiameremo rispettivamente *deidroesacetanamina* e *deidroheptacetanamina*, e che si spiega con le seguenti equazioni, alle quali aggiungiamo quella scritta precedentemente:



IV. Condensazione di ossido di mesitile con acetamide in presenza di cloruro di zinco fuso.

Si riempirono 6 tubi con ossido di mesitile ed acetamide in quantità equimolecolari (gr. 20 di ossido di mesitile per gr. 2 di acetamide ed un eccesso di cloruro di zinco. Si scaldò per 6 ore e si ebbe una massa bruna molto densa, che sottoposta ai soliti trattamenti ci fornì una scarsa quantità di alcaloide. Il prodotto oleoso ben disseccato sopra potassa fusa, fu distillato una prima volta facendo tre porzioni: *a*) sino 160° (quasi tutto etere); *b*) 160-200°; *c*) 200-260°. Di quest'ultima porzione fu fatto il cloroplatinato che si trascurò perchè resinoso.

La porzione *b*) fu nuovamente distillata e frazionata: *a')* 165-175°; *b')* 175-180°; *c')* 180-190°. La *b'* era relativamente la quantità più abbondante. Costituisce un liquido leggermente giallo, di odore narcotico, diverso da quello della deidrotriacetanamina, alterabile all'aria, ma molto meno però di quell'alcaloide.

La porzione 175-180° sottoposta all'analisi fornì:

I. Gr. 0,2063 di sostanza diedero gr. 0,5281 di CO_2 e gr. 0,1872 di H_2O .

II. Gr. 0,1976 di sostanza diedero cc. 17,8 di N ($P = 762,6$ mm.; $t = 26^\circ, 4$).

Cioè per 100:

	I.	II.
Carbonio	69,81	—
Idrogeno	10,08	—
Azoto	—	9,93.

Le porzioni rimanenti, a' , b' , c' , furono trasformate in cloro-platinati, che all'analisi diedero i risultati seguenti:

a') Gr. 0,1212 di sostanza fornirono gr. 0,0347 di Pt.

b') Gr. 0,2146 di sostanza fornirono gr. 0,0604 di Pt.

c') Gr. 0,2478 di sostanza fornirono gr. 0,0696 di Pt.

Cioè per 100:

	a')	b')	c')
Platino	28,63	28,14	28,08

Un composto della formola $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ richiede per 100:

C—69,06; H—9,35; N—10,07.

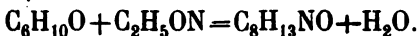
E pel cloroplatinato:

Pt — 28,55 %.

Questa base, che noi chiameremo *ossiidrocollidina*, avrebbe dunque la stessa composizione della *pelletierina* ottenuta da Tanret (Bull. 3, 464, 466; 36, 256) dalla scorza di granato e della *ossitralidina* di Bayer (Jahresb. 1858, 347).

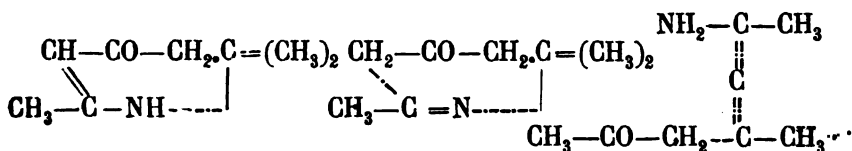
Noi del resto torneremo a prepararla in condizioni migliori, per ottenerla in maggior quantità e poterla meglio studiare, tanto più che simile reazione ci offre il mezzo di ottenere una serie di basi omologhe, sostituendo all'acetamide le altre amidi della serie.

Riguardo alla formazione di tale base, essa si comprende benissimo per la condensazione di una molecola di acetamide con una di ossido di mesitile, con eliminazione di una molecola di acqua:



Quanto alla struttura, ammettendo per l'ossido di mesitile la costituzione attribuitagli da Hantzsch: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

(Ann. 222, 46), essa potrebbe esprimersi con una delle formole :



o con altre meno probabili.

Può quindi essere un amina primaria, secondaria o terziaria, e può darci il mezzo, per eliminazione di una nuova molecola di acqua, di realizzare la sintesi di una isocollidina ed eventualmente della β -collidina stessa.



Continueremo questo studio, estendendo le nostre ricerche alla condensazione di amidi con aldeidi e specialmente con aldeidi con tenenti il gruppo CH_2 , giacchè crediamo probabile che anche in questo caso la presenza di questo gruppo, che si trova pure nell'etere acetacetico, debba rendere facile la eliminazione di acqua.

Laboratorio di chimica. Palermo, luglio 84.

Sul modo di comportarsi dell'aldeide formica coll'anilina;

Lettera di LEONARDO PRATESI

al Prof. E. PATERNO.

Chiarissimo Signor Professore

Solo da pochissimi giorni è venuto a mia cognizione il lavoro di B. Tollens sull'azione dell'aldeide formica sull'anilina, pubblicato nei *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* 1884, pag. 653; occupandomi anch'io da qualche tempo dell'aldeide formica, fui naturalmente condotto a fare lo stesso studio di Tollens, quindi per poter continuare nelle mie ricerche senza che si possa dire ch'io invado il campo altrui, mi affretto, sebbene con un grave ma involontario ritardo, a indicare i risultati avuti, i quali dimostrano l'indipendenza dei due lavori. Tuttavia, senza la pubblicazione fatta da Tollens, io non avrei pubblicato ciò che ho trovato, poichè se il mio lavoro è un po' più esteso di quello di Tollens lascia però ancora molto a desiderare.

Io avevo intrapreso questo studio, essenzialmente per verificare quanto già da parecchi anni era stato annunziato da Lermontoff (*Berichte der deutsch. chem. Gesell.* 1874, p. 1255), che aveva trovato che l'ioduro di metilene coll'anilina dà un composto corrispondente alle diammine scoperte da U. Schiff (*Annalen der Ch. u. Pharm. Suppl. T.* 1865, p. 348) e derivanti dai radicali bivalenti delle aldeidi; mentre era da aspettarsi di dover ottenere delle diammine omologhe di quelle scoperte da Hofmann (*Jahresb.* 1858, 352; 1859, 387, isomere con quelle di Schiff, e derivanti dai radicali degli alcoli bivalenti; giacchè se il metilene, CH_2 , è il radicale che appartiene all'aldeide formica è però omologo dell'etilene e non dell'etilidene.

E fin d'ora posso dire che l'aldeide formica reagisce sull'anilina producendo non già delle basi omologhe a quelle di Schiff, ma bensì, come era da prevedersi con quelle di Hofmann, e nello stesso modo che col bromuro di etilene e l'anilina si ottiene l'etilendifenildiammina, la dietilendifenildiammina e una terza base insolubile nell'alcool e non studiata ancora sufficientemente, per azione dell'aldeide formica sull'anilina si ottiene la metilendifenildiammina, la dimetilendifenildiammina ed una terza base pochissimo solubile nell'alcool il cui studio ho appena incominciato. Di questi tre corpi il Tollens non indica che la dimetilendifenildiammina.

Per studiare l'azione dell'aldeide formica sull'anilina son partito, come Tollens, dalla soluzione dell'ossimetilene, soluzione ottenuta sia, come è noto, riscaldando l'ossimetilene solido con acqua a 100° in recipienti chiusi, sia facendo passare in acqua il vapore d'ossimetilene riscaldato in corrente d'aria o d'anidride carbonica; usai pure direttamente i liquidi contenenti in soluzione l'ossimetilene, quali quello che si ha per ossidazione dell'alcool metilico coll'aria in presenza del platino, e successiva concentrazione per distillazione; o quello che si ottiene nella combustione interna del nitrato d'etile (questa *Gazzetta* 1884, p. 221) dopo distillazione e successiva concentrazione per nuova distillazione.

Mescolando soluzioni *acquose* molto diluite d'ossimetilene con soluzione acquosa d'anilina si ha, più o meno rapidamente a seconda della concentrazione maggiore o minore delle soluzioni d'ossimetilene, un liquido lattiginoso nel quale nuotano goccioline oleose; operando nella stagione fredda e impiegando un grande eccesso di anilina, le goccioline dopo poche ore sono tutte sparite e si ha un liquido nel quale si trovano abbondantemente cristalli in

forma di tavole quadrate microscopiche; se si impiega una minor quantità di anilina si ottengono anche dei cristalli prismatici e tanto più quanto minore è la quantità di anilina impiegata; e se invece di far uso di soluzioni acquose d'ossimetilene si fa uso di soluzione alcoolica o alcoolica-acquosa, i cristalli in tavole quadrate non si trovano più.

Non posso dire per ora di più sulle condizioni necessarie per ottenere i cristalli in tavole quadrate; tutto al più noterò che in una preparazione impiegai cc. 20 di formaldeide grezza ottenuta col metodo di Tollens e concentrata ad $\frac{1}{4}$ per distillazione, cc. 500 d'acqua e 500 cc. di soluzione acquosa d'anilina.

Lavati bene con acqua e lasciati essiccare sulla calce viva, questi cristalli fondono a 48-49°. È però facile cambiando le proporzioni delle sostanze che reagiscono, di ottenerli impuri, cioè non fusibili completamente a 48-49°. Si sciolgono molto facilmente nell'alcool, ma se si cerca di far cristallizzare frazionatamente la loro soluzione si ottengono dei cristalli che fondono verso 140°, rimanendo un liquido oleoso che più non si solidifica. Lo stesso si ottiene con altri solventi. Ciò naturalmente condurrebbe ad ammettere che non si ha da fare con un corpo unico, bensì con un miscuglio. Tuttavia osservando che i cristalli studiati al microscopio si presentano tutti dello stesso aspetto, e che hanno un punto di fusione ben determinato, li analizzai: ebbi così che:

I. Gr. 0,3786 di sostanza diedero gr. 1,0864 d'anidride carbonica e gr. 0,2586 d'acqua.

II. Gr. 0,3270 diedero gr. 0,9384 d'anidride carbonica e gr. 0,2283 d'acqua.

III. Gr. 0,3425 diedero 42,5 CC. d'azoto alla temperatura di 16° e alla pressione ridotta a 0° di 752,7.

Cioè %:

	I.	II.	III.
C	78,26	78,26	—
H	7,59	7,76	—
N	—	—	14,32

il che corrisponde abbastanza alla formola $C_{13}H_{14}N_2$ che richiede:

C	78,78
H	7,07
N	14,14

a conferma di che trasformai il corpo in cloroplatinato. Si ha il

cloroplatinato cristallino acidulando con acido cloridrico la soluzione alcoolica piuttosto diluita della base, e poi trattandola con eccesso di soluzione alcoolica di cloruro platinico. Si ha così in pagliette cristalline giallo-rossastre alterabili alla lunga e il cui p. % di platino è dato dalle seguenti determinazioni:

I. Gr. 0,5304 di cloroplatinato seccato semplicemente sull'acido solforico diedero gr. 0,4706 di platino; cioè 32,16 %.

II. Gr. 0,3823 seccati a 110° con un principio di decomposizione ne diedero gr. 0,1240, cioè il 32,43 %.

Quindi si deve concludere che il cloroplatinato corrisponda alla formola $C_{13}H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$ che richiede 32,295 % di Platino.

Sebbene il modo di ottenere questa base presenti poca garanzia sulla sua purezza, tuttavia si può per ora ritenere che realmente si abbia da fare con una specie unica e propriamente colla *metilendifenildiammina*:



omologa colla etilendifenilammina d'Hofmann fusibile a 59°, o a 63° secondo Morley (Berichte d. deuts. chem. Gesell. 12, p. 1794).

Questa base si combina facilmente coll'acido cloridrico gazzoso o in soluzione, ma il cloridrato è facilmente alterabile, si ingiallisce e non si può avere cristallizzato per evaporazione della sua soluzione; non dà il solfato cristallino della base di Lermontoff. (Berichte, loco citato).

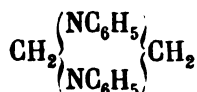
È mia intenzione di proseguirne lo studio.

L'altro prodotto dell'azione della soluzione d'ossimetilene sull'anilina e che si forma, come già si disse, quando non si usa grande eccesso d'anilina, è quello che più facilmente si ottiene ed è quello descritto dal Tollens col nome di anidroformaldeid-anilina; non ne pubblicherò le analisi che mi conducono alla stessa formola C_7H_7N data dal Tollens; dirò solamente che mentre il Tollens ritiene che questa sostanza sia decomponibile dal calore perchè non trova un punto di fusione ben determinato, io ritengo che ciò non sia e che la sostanza fonde perfettamente fra 140° e 141°. Certamente il Tollens non purificò sufficientemente il prodotto grezzo dell'azione dell'aldeide formica sull'anilina, ma con ripetute cristallizzazioni nell'alcool o in un miscuglio di etere e d'alcool bollenti si ottiene la sostanza dotata di un punto di fusione costante anche nelle sue diverse frazioni.

Ne ho fatto il cloroplatinato cristallizzato, il quale ottenni trattando la sostanza con alcool ed etere senza scioglierla, quindi aggiungendo una soluzione alcoolica eterea di acido cloroplatinico.

A tutta prima si ha una soluzione che poi rapidamente si intorbida depositando il cloroplatinato cristallino il quale coll'analisi diede il 31,97 % di platino mentre la teoria per $(C_7H_7NHCl)_2PtCl_4$ o per $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ richiede 31,67.

Parmi che il punto di fusione possa ben far ritenere questa base come la dimetilendifenildiammina



omologa colla dietilendiammina di Hofmann, fusibile a 157°.

Probabilmente questa base si forma anche, come ho fatto notare più innanzi, per decomposizione della metilendifenildiammina:



In quanto alla terza base che si forma per azione dell'aldeide formica sull'anilina, dirò per ora che essa corrisponde al composto poco solubile nell'alcool che Hofmann ottenne per azione del bromuro d'etilene sull'anilina e che si considera come la probabile trietilentrifeniltriammina. È pochissimo solubile nell'alcool, un po' più solubile nella benzina, microcristallina, non ha punto di fusione determinato decomponendosi ad alta temperatura. Una porzione della sostanza ben lavata con alcool bollente e cristallizzata dalla benzina diede i seguenti risultati analitici.

I. gr. 0,4004 diedero gr. 1,1766 d'anidride carbonica e gr. 0,2550 d'acqua:

II. gr. 0,3970 diedero gr. 1,1694 d'anidride carbonica e gr. 0,2487 d'acqua:

Cioè % :

	I	II
C	80,14	80,33
H	7,07	6,96

Quindi la sua composizione può essere espressa dalla formola C_7H_7N o da un suo multiplo, richiedendo:

$$C = 80,00 \quad H = 6,67 \quad N = 13,33$$

cioè è isomera o polimera della dimetilendifenildiammina.

Dà un cloroplatinato cristallino.

È probabilmente questa sostanza che ha impedito al Tollens di trovare un punto di fusione ben determinato per la sua anidroformaldeidanalina.

Presentandosi qui l'occasione noterò che l' α -triossimetilene (questa *Gazzetta* 1884 p. 439) non reagisce punto coll'anilina, almeno nelle condizioni nelle quali agisce la soluzione d'ossimetilene.

Sperando con questo di aver dimostrato che anch'io lavoro nella stessa direzione di Tollens e ripromettendomi di poter ripigliare il lavoro fra due mesi, dovendo ora assentarmi dal laboratorio, mi pregio di dichiararmi

Napoli, 31 luglio 1884.

Devotiss.mo
L. Pratesi

Sull'azione degli ipocloriti ed ipobromiti alcalini sul pirrolo:

nota di GIACOMO CIAMICIAN e PAOLO SILBER

Nella presente nota pubblichiamo un sunto delle nostre ricerche fatte su questo argomento, limitandoci ad esporre brevemente i fatti più importanti; resta riserbata ad una estesa memoria, che pubblicheremo a suo tempo, la dettagliata descrizione delle esperienze e la discussione delle medesime.

L'ipoclorito sodico da noi adoperato, venne preparato dal cloruro di calce del commercio per decomposizione con carbonato sodico, e diluito in modo che la soluzione conteneva 50 gr. di cloro attivo in un litro.

L'operazione venne eseguita nel seguente modo. Si versano 10 gr. di pirrolo in mezzo litro della suddetta soluzione diluita con un egual volume di acqua, avendo cura di agitare continuamente il liquido.

Questo si riscalda notevolmente, prende dopo poco tempo una colorazione bruna e deposita piccole quantità di una materia carbonosa; il liquido così ottenuto ha un odore irritante e viene abbandonato a se stesso per 24 ore. Dopo questo tempo si distilla con vapor acqueo; passa un olio, che è in parte più pesante dell'acqua, assieme a notevoli quantità di ammoniaca. L'olio così ot-

tenuto non è altro che un miscuglio di pirrolo rimasto inalterato e di pirroli clorurati dei quali per ora non ci occuperemo.

Il liquido rimasto indietro venne acidificato con acido solforico diluito e sottoposto ad una seconda distillazione con vapore acqueo. Questa volta passa un olio che si solidifica nel tubo del refrigerante e che convenientemente purificato ha tutte le proprietà del *tetracloropirrolo*. Cristallizzato dall'etere petrolico forma delle squamette incolori che fondono a 110° , e che danno la caratteristica reazione con l'acido solforico (1).

Il residuo della distillazione con vapore acqueo, venne filtrato per liberarlo da certa materia carbonosa che s'era separata durante l'ebollizione ed indi estratto con etere. Si ottiene un olio che si solidifica stando nel vuoto sull'acido solforico, ma che se viene esposto all'aria va subito in deliquescenza. Per purificare questo composto l'abbiamo distillato in una corrente di anidride carbonica. Da principio passa una materia liquida, mentre le ultime porzioni si solidificano nel collo della storta. La materia solida venne spremuta fra carta, distillata una seconda volta e fatta sublimare fra due vetri d'orologio. Si ottengono così squamette senza colore che fondono a 119° - 120° e che hanno tutte le proprietà dell'*anidride dell'acido bicloromaleico*.

I. Gr. 0,4164 di sostanza diedero gr. 0,4390 di CO_2 e gr. 0,0166 di OH_2 .

II. Gr. 0,4128 di sostanza dettero gr. 0,7080 di AgCl .

In 100 parti:

			calcolato per
			$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$
	trovato		
	I	II	
C	28,75	—	28,74
H	0,44	—	—
Cl	—	42,43	42,51

La sostanza in quistione non si scioglie nell'acqua che dopo qualche tempo; la soluzione è acida ed il sale argentario ottenuto da questa ha tutte le proprietà del sale argentario dell'acido bicloromaleico da noi descritto l'anno scorso. (2)

Il liquido che distilla in principio nella preparazione dell'anidride bicloromaleica, contiene oltre all'acido bicloromaleico stesso un altro acido clorurato che fonde a bassa temperatura e che sembra si formi in quantità maggiori impiegando soluzioni più concentrate di ipoclorito.

(1) Vedi *Gazz. Chim.* XIII, 408.

(2) Vedi *Gazz. Chim.* XIII, 415.

Nelle condizioni da noi indicate il pirrolo viene trasformato dall'ipoclorito sodico principalmente, in parte in *pirroli clorurati* ed in parte in *acido bichloromaleico ed ammoniacale*.

In modo simile alla esperienza ora descritta abbiamo studiato l'azione dell'ipobromito potassico sul pirrolo.

La soluzione da noi adoperata conteneva 50 gr. di bromo in forma di ipobromito potassico in un litro.

In mezzo litro di questa soluzione diluita con un egual volume di acqua vennero versati 10 gr. di pirrolo, avendo cura di agitare continuamente il liquido.

Questo prende un coloramento bruno, deposita dopo qualche tempo piccole quantità di una materia carbonosa e diventa così d'un colore giallo-chiaro. Non si nota un sensibile riscaldamento. Si abbandona il tutto a se stesso per 24 ore, ed indi si fa bollire il liquido per alcune ore in un apparecchio a ricadere.

Le altre operazioni sono identiche a quelle descritte per l'ipoclorito. Si distilla il prodotto della reazione con vapor acqueo, ottenendo così un olio che contiene oltre al pirrolo rimasto inalterato probabilmente anche dei composti bromurati. Acidificando il residuo con acido solforico diluito e distillando nuovamente con vapor acqueo, passano notevoli quantità di bromo. Il residuo della distillazione venne esaurito con etere, che estrasse dal liquido una sostanza solida e cristallina, leggermente colorata in giallo. Venne purificata facendola cristallizzare da molta acqua bollente e dall'alcool. Si ottengono così da 10 gr. di pirrolo 2,5 gr. di una materia che fonde a 225° , e che ha tutte le proprietà dell'*imide bibromomaleica* da noi recentemente studiata. (1)

L'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 1,2430 di sostanza diedero gr. 0,8596 di CO_2 e gr. 0,0554 di OH_2 .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_2\text{NH}$
C	18,86	18,82
H	0,49	0,39

Le acque madri dalle quali si ottenne la bibromomaleinimide vennero svaporate a b. m. e dopo aver separata una nuova quantità di imide, vennero portate a secco nel vuoto sull'acido solfo-

(1) Vedi *Gazz. Chim.* XIV, 35.

rico. Resta indietro una materia che è probabilmente l'acido bibromomaleico.

Da queste esperienze risulta dunque che *per l'azione dell'ipobromito potassico il pirrolo viene trasformato principalmente in imide bibromomaleica.*

Noi abbiamo inoltre intrapreso lo studio dell'azione del jodio sul pirrolo in presenza di ossido mercurico, e su queste esperienze ci riserbiamo di riferire quanto prima.

Roma, Istituto Chimico, 19 luglio 1884.

Notizia preliminare;

O. BEBUFFAT.

Per azione del cloridrato di anilina sopra una mescolanza di cloruro di benzale e fenilcloroformio, in presenza di cloruro di alluminio, ho avuta una sostanza a funzione basica, solida all'ordinaria temperatura, il cloroplatinato della quale, preparato in modi diversi, mi ha dato delle cifre oscillanti fra il 18 e il 23 % di Pt.

La piccola quantità di sostanza e la sua grande alterabilità non mi permisero altre osservazioni. Oltre la base formasi nella reazione una sostanza indifferente capace di combinarsi all'acido picrico.

Sul punto di ricominciare le esperienze pubblico questa nota per prender data e riserbarmi lo studio della reazione che spero potere estendere agli omologhi dell'anilina ed a diversi altri cloro o bromo-derivati, sì della serie grassa che aromatica.

Napoli, 18 luglio 1884. Istituto chimico della R. Università.

Dell'azione del solfito di zinco e del solfito di cromo sull'idrossido manganico; per G. SCURATI MANZONI.

Dalle esperienze proseguite al fine di stabilire quali dei solfiti neutri solubili esercitano sull'idrossido manganico quell'azione già riscontrata per il solfito alluminico (1), resta ora indubitato

(1) *Gazzetta Chimica Italiana*. t. XIII, 1883.

che l'idrossido manganico non subisce alcuna modificazione per il contatto coi solfiti di potassio, di sodio e dell'istesso solfito manganoso; ma che è ridotto allo stato di composto manganoso solubile in contatto del solfito di zinco e del solfito di cromo: dell'idrossido di zinco bianco e dell'idrossido di cromo verde, insolubili, si hanno al posto dell'idrossido manganico bruno.

Una tale modificazione dell'idrossido manganico per parte del solfito di zinco e del solfito di cromo ha luogo solo alla temperatura dell'ebollizione, mentre che col solfito alluminico, in soluzione di media concentrazione, ha luogo alla temperatura ordinaria. Ma perchè l'azione dei solfiti metallici si presenti netta ed evidente, bisogna che l'idrossido manganico non contenga manganiti alcalini o manganito di calce.

Sulla maniera di comportarsi dell'idrossido manganico coi solfiti metallici, come può avere importanza industriale quella col solfito alluminico, così potrà avere importanza questa col solfito di cromo. Un filo od un tessuto di lana o di cotone tinto in bruno al manganese, entrando in una soluzione bollente di solfito di cromo, perde la tinta bruna per acquistare quella colorazione verde particolare dell'idrossido di cromo che, se fosse più intensa od anche solo più vivace, costituirebbe già per se una tinta, ma che così invece non può servire che da mordente. Come mordente, l'idrossido cromico formatosi così sulla fibra, compie infatti in modo eminente tale funzione, fissando esso con facilità i principii coloranti nei diversi bagni di tintura.

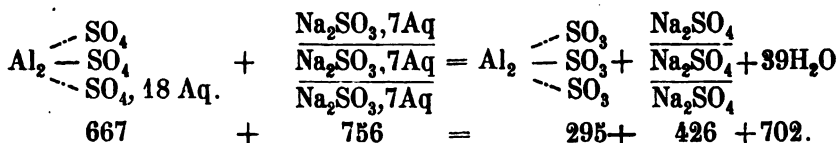
Della preparazione dei solfiti di alluminio e di cromo:

per G. SCUBATI MANZONI.

I solfiti di alluminio e di cromo sono dei sali molto solubili nell'acqua. La loro diretta preparazione, collo sciogliere i due idrossidi allo stato gelatinoso nella soluzione di acido solforoso, male si presta per ottenere delle soluzioni concentrate e chimicamente neutre. Il processo il più conveniente consiste nel trattare a bagno maria colla minore quantità possibile di acqua un miscuglio polverizzato di solfato alluminico e di solfito sodico, in quantità mole-

colari, finchè i due sali si sono disciolti, e poi abbandonare il liquido caldo al raffreddamento. Così operando, nel seno della soluzione si forma un abbondante cristallizzazione di solfato sodico, ed il solfito alluminico rimane disciolto nell'acqua madre restante.

La formazione del solfito alluminico pare adunque che avrebbe luogo secondo la equazione seguente:



Le quantità da impiegarsi sarebbero le seguenti:

Solfato alluminico cristallizzato	parti 400;
Solfito sodico cristallizzato	parti 453;
Acqua	parti 1000.

Siccome la presenza del solfato sodico non influisce punto sull'azione del solfito alluminico sopra l'idrossido manganico, così è che l'eliminazione del solfato sodico dal solfito alluminico si può anche trascurare. In allora per avere il solfito terroso-metallico basterebbe fare una semplice soluzione dei due sali nell'acqua a volontà.

Lo stesso è per il solfito di cromo. L'allume cromatico essendo più facile di riscontrare in commercio che il semplice solfato di cromo, ne viene di conseguenza che per la preparazione del solfito di cromo torna più di vantaggio impiegare l'allume di cromo: a questo allume basta unire, come nel caso precedente, il solfito sodico e l'acqua. Siccome lo scambio dei due metalli ha luogo fra 998 parti di allume di cromo e 756 parti di solfito sodico, così è che a 100 parti del primo si devono aggiungere parti 75, 75 del secondo.

Sulla preparazione dell'idrosolfito sodico:

per G. SCURATI MANZONI.

Per ottenere l'idrosolfito sodico, composto sodico la di cui preparazione si deve a Schutzenberger, si deve mettere lo zinco in polvere od in granaglia in contatto di una soluzione di bisolfito sodico segnante da 30° a 35° B. Ora non è necessario impiegare

una soluzione di bisolfito così concentrata per conseguire lo stesso risultato se, invece della polvere o della granaglia di zinco, si adopera lo zinco inramato, si adoperano cioè le così dette *coppie* di Gladstone e Traube. Il bisolfito sodico, anche in soluzione diluissima, da codeste coppie è convertito facilmente in idrosolfito.

Sopra combinazioni dell'ammoniaca con sali ammoniaci;

di GUIDO PELLIZZARI

Facendo arrivare l'ammoniaca secca sopra il nitrato d'ammonio Divers (1) ottenne una sostanza liquida che esposta all'aria si scindeva di nuovo in ammoniaca e nitrato d'ammonio; M. Raoult (2) tentò di studiare la composizione di quella sostanza e finalmente L. Troost (3) ne riprese lo studio estendendo le sue ricerche anche sopra combinazioni simili che l'ammoniaca forma coll'acido cloridrico, bromidrico, iodidrico e acetico, e fondandosi sulla struttura cristallina, punto di fusione e tensione di dissociazione, caratterizzò le nuove sostanze come veri e propri composti definiti.

Studiando gli eteri benzilici delle diossibenzine ebbi anch'io uno di questi composti dell'ammoniaca; però in questo caso non era un acido dei più potenti, che si combinava con una quantità eccessiva di ammoniaca, ma un derivato dell'idrochinone, il benzildinitroidrochinone (4). La presenza dei due residui dell'acido nitrico, fece sospettare che a questi potesse esser legata la proprietà di formare un composto con due molecole d'ammoniaca, mentre la formula non ne richiede che una. E avendo ottenuto risultati simili in un esperimento coll'acido picrico seguitai queste ricerche sopra altre sostanze, scegliendo appunto quelle che per la composizione stanno in una certa relazione fra di loro.

Gli esperimenti furono condotti sempre nello stesso modo; vale a dire che l'ammoniaca perfettamente secca era fatta passare attraverso dei tubi di assorbimento in cui erano quantità pesate di sostanze secche e polverizzate. I tubi di assorbimento congiunti

(1) Trans of the royal soc, 163, p. 159.

(2) Bull. Soc. chim, 20, p. 166.

(3) Comptes rendus 88, p. 578; 92, p. 715; 94, p. 789.

(4) Gazz. Chim. i, XIII, 1883.

con tubi di gomma potevano mettersi l'uno di seguito all'altro senza nessun inconveniente e nel momento delle pesate erano chiusi con piccoli tappi di sughero paraffinati. Dovendosi i tubi necessariamente pesare pieni d'ammoniaca, ne fu misurata la capacità per aggiungere nei calcoli la differenza di peso dovuta all'ammoniaca in luogo dell'aria. (1)

Invece di partire dai composti ammoniacali normali fu preferito prendere la sostanza primitiva e così col peso di questa e con quello del composto ammoniacale normale, al quale arrivavo alla fine di ogni ricerca, si aveva un modo indiretto di analizzare la sostanza adoperata; all'incirca come anticamente si fecero le determinazioni della capacità di saturazione degli acidi organici. La temperatura alla quale ho sperimentato era quella ordinaria e non starò ad indicarne il grado volta per volta, giacchè ho veduto che i limiti di temperatura entro i quali quei composti ammoniacali si formano sono abbastanza larghi e tali da poter comprendere anche le variazioni di calore dovute alle diverse stagioni. Appunto per convincermi di ciò, dopo di avere sperimentato a temperatura ordinaria ripeteva l'esperimento a 0° e anche al disotto, e solo posso dire che l'acido picrico e l'acido salicilico a — 10° assorbivano una quantità maggiore di ammoniaca di quella presa a temperatura ordinaria, ma che perdevano subito, tosto che la temperatura si alzava. Non fu quindi sopra questi composti fatta alcuna ricerca quantitativa, perchè sarebbero occorsi apparecchi diversi dai miei, vista la forte tensione colla quale l'ammoniaca si liberava dal composto.

Per maggiore chiarezza e brevità riunisco in un quadro i risultati ottenuti in queste ricerche e delle numerose determinazioni quantitative non riporto per ciascuna sostanza che la media delle proporzioni centesimali trovate. S'intende come con un metodo quantitativo così semplice, le differenze fra le diverse determinazioni siano appena apprezzabili. L'ammoniaca era fatta passare negli apparecchi finchè non si otteneva un peso costante.

(1) La capacità di ogni tubo di assorbimento essendo diminuita dalla sostanza che vi si trovava, fu pure tenuto conto di questa correzione.

SOSTANZE trattate coll'ammoniaca	AMMONIACA		<i>Osservazioni</i>
	assorbita	calcolata	
Mononitrofenolo $C_6H_4(NO_2)OH$ (1,4)	12,23 %	12,23 % $= NH_3$	Prende ben presto la prima molecola d'ammoniaca ma non dette un composto ben definito con quantità maggiore, benché mostri di assorbirne ancora. Dopo 15 giorni si arrivò circa a 15 % di NH_3 assorbita; e quest'eccesso si perde all'aria molto lentamente.
Dinitrofenolo $C_6H_3(NO_2)_2OH$ (1,2,4)	13,83 %	13,86 % $= 1\frac{1}{2} NH_3$	A 100° perde $\frac{1}{2} NH_3$; nulla all'aria o nel vuoto a temperatura ordinaria.
Trinitrofenolo $C_6H_2(NO_2)_3OH$	14,87 %	14,84 % $= 2 NH_3$	All'aria perde metà dell'ammoniaca.
Tricloroifenolo $C_6H_2Cl_3.OH$	17,30 %	17,21 % $= 2 NH_3$	All'aria perde metà dell'ammoniaca.
Acido benzoico $C_6H_5.CO_2H$	13,80 %	13,93 % $= NH_3$	
Acido nitrobenzoico	10,18 %	10,18 % $= NH_3$	Si comporta come il mononitrofenolo. Dopo 20 giorni aveva

Ac. paraossibenzoico $C_6H_4.OHCO_2H$ (1,4)	24,73 %	24,62 0/0=2NH ₃	All'aria perde una molecola d'ammoniaca e rimane il sale normale.
Ac. metaossibenzoico $C_6H_4.OHCO_2H$ (1,3)	24,36 %	24,62 0/0=2NH ₃	Si comporta come l'acido paraossibenzoico.
Ac. salicilico $C_6H_4.OHCO_2H$ (1,2)	12,51 %	12,32 0/0=NH ₃	Assorbe a 0° una nuova quantità d'ammoniaca formando il sale basico che è liquido, il quale può assorbirne ancora dell'altra, massime se la temperatura si abbassa al di sotto di 0°.
Ac. nitrosalicilico $C_6H_3.NO_2.OHCO_2H$ (1,2,4)	18,57 %	18,57 0/0=2NH ₃	Si comporta come gli altri due derivati mononitrici; assorbe cioè due molecole di ammoniaca e poi senza dare nessun composto, ben definito seguita lentamente ad assorbirne ancora. Dopo 12 giorni prese circa 24 % di NH ₃ . All'aria libera perde ammoniaca fino alla formazione del sale normale.
Benzildinitroidrochinone $C_6H_2(NO_2)_2.OC_7H_7.OH$	11,47 %	11,72 0/0=2NH ₃	All'aria perde la metà dell'ammoniaca.
Dinitronaftolo $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ (α)	7,45 %	7,26 0/0 = NH ₃	Calcolato per la formola $C_9H_{10}O_5$.
Amido	10,67 %	10,49 0/0=NH ₃	Il cotone non viene atterato dall'ammoniaca, ma all'aria perde la quantità assorbita.
Cotone	4,22 %		

L'influenza che i gruppi NO_2 hanno nella formazione di questi composti ammoniacali apparisce assai manifesta dai risultati ottenuti. (1) Essa senza dubbio è dovuta al carattere acido che essi portano nei composti nei quali entrano e tali sostanze nitrosostituite possono allora dare queste combinazioni ammoniacali, come da altri furono osservate per acidi molto potenti. Come si è osservato per il triclороfenolo, non solo i gruppi NO_2 hanno questa influenza, ma anche il cloro e probabilmente il bromo ed altri.

Si poteva credere che questi gruppi NO_2 potessero agire in modo tale da dare un carattere acido all'idrogeno dell'idrocarburo, come si ha per l'idrogeno del trinitrometano. Sottomisi perciò all'azione dell'ammoniaca la dinitrobenzina, il trinitrotoluene e il dinitrostilbene, ma non ebbi nessun composto ammoniacale e quindi bisogna ritenere che per la formazione di tali composti sia necessario un carbossile o un ossidrile. Questa maggiore acidità poteva benissimo in questi casi essere dimostrata mediante l'ammoniaca, perchè l'ammonio benchè di eguale valore di sostituzione di un atomo di potassio, non satura gli acidi colla stessa intensità che non lo faccia l'atomo di potassio: difatti il trinitrofenolo saturato col potassio (cioè il picrato potassico) non dà più luogo a questo fenomeno di assorbimento.

Blondeau descrisse alcuni composti nitroamidati, ch'egli credè di ottenere nell'azione dell'ammoniaca gassosa sulla pirossilina. (2) Introdotta la pirossilina in un tubo graduato pieno di ammoniaca secca notò un forte assorbimento e dalla diminuzione di volume calcolò la quantità d'ammoniaca assorbita dalla pirossilina. Quando poi pesò il prodotto della reazione seccato all'aria, non ebbe un aumento di peso corrispondente all'ammoniaca assorbita e spiegò questa differenza ammettendo che la pirossilina coll'ammoniaca avesse formato un amide, calcolando come acqua la differenza di peso trovata. Al nuovo composto assegnò la formula $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_2)_3$ e lo chiamò trinitrotriamidocellulosio. Altri nitroamidocellulosi si formerebbero nello stesso modo a seconda il tempo nel quale la pirossilina rimane a contatto coll'ammoniaca. Uno di questi composti ottenuto dopo sole quattro ore di azione dell'ammoniaca si combinerebbe coll'acido cloridrico e una tale combina-

(1) Il solo dinitronaftolo, benchè contenga due gruppi NO_2 non dette che il composto ammonico normale.

(2) *Comptes rendus*, **58**, p. 1011; **61**, p. 378.

zione si otterrebbe pure facendo bollire la pirossilina durante mezz'ora con una soluzione concentrata di cloruro d'ammonio.

L'esistenza di tali composti nitroamidati mi parve invero non troppo bene provata e volli ripetere gli esperimenti nel dubbio che l'assorbimento dell'ammoniaca notato da Blondeau colla pirossilina fosse in intima relazione coi composti ammoniacali descritti più innanzi, e che la differenza tra l'aumento di peso del cotone fulminante rimasto in contatto dell'ammoniaca e l'assorbimento notato nel tubo graduato non dipendesse da acqua formata, ma dall'ammoniaca che si liberava al contatto dell'aria.

Per costatare la formazione dell'acqua misi dietro al tubo che conteneva la pirossilina, un tubo ad U pieno di potassa in pezzetti e pesato. Fatta passare l'ammoniaca, la pirossilina aumentò notevolmente di peso mentre nel tubo a potassa non si era formata acqua. Con ciò rimaneva eselusa la possibilità della formazione di un'amide. Anche l'eterossilina si comporta nello stesso modo, solo che l'assorbimento è minore e più lento. Nei primi momenti del passaggio dell'ammoniaca il cotone fulminante si riscalda e seguita poi a prendere l'ammoniaca mentre ingiallisce sempre più. Arrestando la corrente d'ammoniaca dopo non molto tempo si ricava una polvere di color avana che svolge abbondantemente ammoniaca all'aria. Ma se si continua, allora la massa, sempre prendendo ammoniaca, si agglomera, si restringe, e a poco a poco si liquefa, ed infine non si ha che una massa bruna sciropposa che all'aria perde ammoniaca e si solidifica. In questa sostanza si trova un poco di nitrato d'ammonio che si può separare con acqua rimanendo indisciolta una sostanza scura, amorfa, che brucia assai malamente.

Che il cotone fulminante formi coll'ammoniaca delle combinazioni instabili simili a quelle già descritte, mi sembra indubitato; però non si può in questo caso determinare la formula dei nuovi composti. Se è facile trovare il momento nel quale l'ammoniaca assorbita corrisponde a una o più molecole non si può con abbastanza ragionevolezza caratterizzare le nuove sostanze come composti definiti, giacchè nulla all'infuori di una pesata trovata a furia di tentativi ce ne dà il diritto. E se non si può con sicurezza determinare i composti intermedi, neppure si può discutere sul prodotto finale, perchè il nitrato d'ammonio che si ritrova e che esso stesso assorbe ammoniaca liquefacendosi, mostra che la pirossilina si è in parte decomposta. Solo dirò che l'assorbimento dell'ammoniaca può andare fino al 25 % circa dalla pirossilina adoperata. Arrestando la corrente d'ammoniaca dopo quattro ore e trattando

il prodotto con acido cloridrico non ebbi la sostanza che Blondeau descrive come un cloridrato di una di quelle amidi del nitrocelluloso; come pure nulla si ottiene facendo bollire la pirossilina con una soluzione concentrata di cloruro d'ammonio; quel pò di sale ammonico che era rimasto nelle fibre del cotone, si può togliere con ripetuti lavaggi con acqua calda e in fondo non rimane che pirossilina pura e semplice.

Firenze. Istituto Superiore.

Degli equivalenti capillari dei corpi semplici

Memoria di ROBERTO SCHIFF.

In una memoria precedente intitolata: « Sulle costanti capillari dei liquidi al loro punto di ebollizione », giunsi alle seguenti conclusioni.

È utile introdurre in questi studi, oltre alla solita costante di capillarità a^2 , una nuova quantità

$$N = \frac{a^2}{2v}$$

dove v rappresenta il volume molecolare alla temperatura di ebollizione e a^2 l'altezza di ascensione capillare, alla stessa temperatura, in un tubo di 1 millimetro di raggio. I valori di questa nuova costante N ci indicano il numero relativo di molecole sollevate dall'unità di lunghezza della linea di contatto tra il liquido e la parete solida.

Confrontando tra loro sostanze che hanno diversa composizione, ma circa uguali valori di N , si trova che quando in una molecola si sostituiscono 2 atomi d'idrogeno a uno di carbonio, o 3, atomi d'idrogeno a 1 di ossigeno, oppure 7 atomi d'idrogeno a uno di cloro, il valore della costante N rimane inalterato. Con altre parole: Relativamente a questa costante N si hanno i seguenti equivalenti capillari:

$$C = 2 H$$

$$O = 3 H$$

$$Cl = 7 H$$

Si può quindi esprimere i pesi molecolari delle sostanze con un numero NH di atomi d'idrogeno e tracciare una curva prendendo per ordinate questi stessi numeri e per ascisse i valori corrispondenti di N .

Operando così, si ottiene una curva logaritmica della forma:

$$N = \frac{e^a - bH}{H}$$

che rappresenta in modo assai soddisfacente le osservazioni e nella quale:

e = base dei logaritmi naturali

$a = 6,48293$ $b = 0,016763$

Nel materiale sperimentale allora pubblicato non vi erano che due o tre sostanze che avessero forniti dei valori di N non coincidenti con quelli richiesti dalla curva generale. Per rendersi ragione di queste eccezioni apparenti si poteva supporre, o una insufficiente purezza dei prodotti, cosa che mi parve improbabile per la cura messa nella loro purificazione, oppure che queste equivalenze capillari non fossero delle quantità assolutamente invariabili e che uno stesso atomo di un elemento, secondo la sua posizione o funzione chimica nella molecola, potesse avere una influenza variabile sui fenomeni di capillarità e potesse perciò possedere più di un solo equivalente capillare. Ossia con altre parole; che un dato atomo, secondo la sua funzione chimica, fosse equivalente a numeri diversi di atomi d'idrogeno.

Nell'accennata memoria, parlando della grande diversità dei valori di N del cloruro di etilene (CH_2Cl-CH_2Cl) e del cloruro di etilidene (CH_3-CHCl_2) mi espressi come segue:

« L'equivalenza $Cl = 7H$ è stata stabilita partendo da sostanze
 « diversissime sì, ma sempre però tali che contenessero o un solo
 « atomo di cloro, oppure alcuni di questi, ma tutti attaccati ad
 « uno stesso atomo di carbonio; mentre nel cloruro di etilene abbiamo due atomi di cloro legati a due atomi di carbonio diversi.
 « Gli studi sui volumi molecolari dei composti clorurati, fatti da
 « Staedel, hanno dimostrato che il contributo portato al volume
 « totale della molecola, ossia l'equivalente in volume dell'atomo
 « di cloro isolato, o legato insieme ad altri ad uno stesso atomo
 « di carbonio è diversissimo dal valore dell'atomo di cloro che
 « entrasse in una molecola contenente già del cloro, ma andasse
 « a legarsi ad un atomo di carbonio ancora libero da questo elemento.

• La straordinaria differenza nei volumi molecolari dei due isomeri sopradetti attesta quanto dico:

$$\text{Vol. CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} = 85,24$$

$$\text{Vol. CH}_3-\text{CHCl}_2 = 88,55$$

• È dunque assai probabile che anche rispetto alle costanti capillari, il cloro, secondo la sua funzione nella molecola, possa avere dei valori (in H) diversi, come possiede tre valori in volume diversissimi e che un atomo di cloro entrando in una molecola già contenente di questo elemento e fissandosi ad un atomo di carbonio ancora intatto, non sia equivalente a 7H ma ad un numero di atomi d'idrogeno un poco minore.

Queste parole che in allora non esprimevano che una semplice ipotesi, sono state pienamente confermate dai fatti. Esse formano il punto di partenza della presente ricerca, nella quale mi è stato possibile di fissare gli equivalenti capillari del carbonio, ossigeno, cloro, bromo, iodio, zolfo, azoto e fosforo, corrispondenti alle varie forme di concatenazione o funzione chimica di questi elementi.

Prima di riportare e di discutere i risultati delle mie osservazioni mi sia concesso di esporre i metodi d'investigazione impiegati.

Per la determinazione di a^2 , ossia dell'innalzamento capillare in un tubo di un millimetro di raggio, alla temperatura di ebollizione, mi ero servito nel lavoro antecedente di un piccolo tubo ad U a branche aperte di diversi diametri, calcolando i risultati mediante l'espressione:

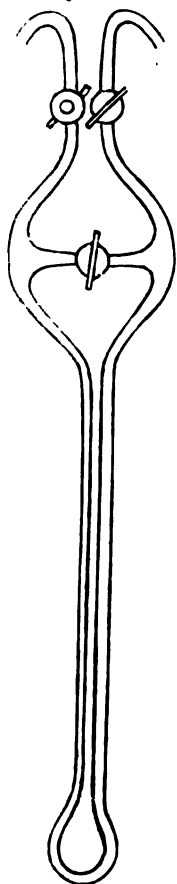
$$a^2 = h \left(\frac{Rr}{R-r} \right)$$

Per l'istrumento impiegato era la costante:

$$\frac{Rr}{R-r} = 0,7032.$$

Questo tubetto, in parte riempito di liquido, si sospendeva direttamente nei vapori della stessa sostanza bollente e si misurava col catetometro la differenza di livello h dei menischi nelle due branche. Così non si potevano eseguire le determinazioni che al punto di ebollizione delle sostanze, ed era di più impossibile lo studio dei liquidi che fossero decomponibili per l'umidità o l'acido carbonico dell'aria o che si decomponessero spontaneamente ad alta

temperatura sviluppando bollicine gazzose o che, finalmente, bol-
lissero a temperatura eccessivamente elevata. Ma desiderando io
di studiare moltissime sostanze che posseggono le dette proprietà
in sommo grado e desiderando inoltre di determinare le ascensioni
capillari ad una serie di temperature intermedie tra lo zero ed il
punto di ebollizione, per potere sviluppare le formole d'interpola-
zione per i valori di a^2 , dovuti ad ogni sostanza, ho dovuto modi-
ficare la forma del tubo impiegato costruendolo come lo mostra
la qui unità figura in dimensioni ridotte a circa metà del vero.



Scelsi tra un grande numero di tubi due pez-
zetti di diversi diametri perfettamente calibrati e di
sezione esattamente circolare, ne determinai i dia-
metri come cioè è descritto nell'ultima memoria, e
li mandai al Signor F. Müller, Successore del Dott.
H. Geissler a Bonn, il quale colla nota sua abilità
vi adattò la parte superiore munita di tre piccole
robinetti forati e smerigliati i quali ancora oggi, dopo
un prolungato uso, tengono il vuoto per molto
tempo. (Beninteso senza l'aiuto di sostanza lubrifi-
cante qui naturalmente inadoperabile.)

Chiuso il robinetto medio si aspira una piccola
quantità del liquido da studiare. Dopo rimesso il
tubo in posizione verticale si chiude uno dei robi-
netti superiori e aspirando dall'altro mediante un
tubo, di gomma interrotto da un tubo contenente
qualche sostanza dissecante, si fa fare al liquido
una serie di forti oscillazioni per bagnare bene le
pareti interne del tubo ad U. Indi si apre il robinetto
medio che stabilisce la comunicazione tra le due
branche e con una pompa aspirante si fa un vuoto
parziale nel tubo, dopo di che si chiude l'ultimo
robinetto superiore e dopo attaccato un pesante gan-
cio di vetro pieno di mercurio (circa 50 grammi)
nell'occhiello inferiore dell'istrumento, lo si sospende
nell'apparecchio riscaldatore che subito descriverò.

Le dimensioni dei tubi ed il valore della costante da impie-
garsi risultano dai dati seguenti:

Tubo stretto:

1132,25 millimetri di mercurio ($t^{\circ} = 22,7$) pesano 3,6292 gr.
 $r = 0,2745$ mm.

Tubo largo:

639,9 mm. di mercurio ($t^{\circ} = 22,7$) pesano 35,2213 gr.

$$R = 1,1375$$

$$\frac{Rr}{R-r} = 0,36181 = \text{Cost.}$$

Riguardo la correzione per il liquido sollevato dal menisco sopra il piano tangente al punto più basso della curvatura, ho adottato un metodo un poco diverso da quello impiegato nella prima memoria.

Possiamo sempre, senza fare un errore sensibile, considerare il menisco in un tubo a sezione circolare come un mezzo ellissoide di rivoluzione generato intorno all'asse minore.

Se $2a$ è l'asse maggiore e

$2b$ l'asse minore avremo per il volume di questo ellissoide intero:

$$\frac{4\pi a^2 b}{3}$$

ma se chiamiamo f l'altezza del menisco, avremo per il nostro caso

$$2a = 2r \text{ e } 2b = 2f$$

Sia ora:

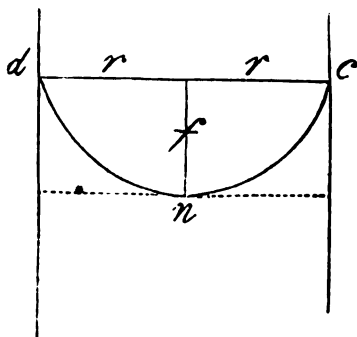
r e R = raggio del tubo stretto e di quello più largo,

f e F = altezze dei menischi nei due tubi,

h = differenza di livello dei due menischi,

hc = questa differenza corretta per i menischi,

H e H' = le ascensioni che si osserverebbero nei due tubi, se, separati, fossero immersi in un liquido.



Ora è evidente che deducendo dal cilindro $\pi r^2 f$, il volume del mezzo ellissoide dnc e uguagliando la differenza a un cilindro di base πr^2 e di altezza x , x ci darà la quantità della quale bisogna aumentare l'ascensione osservata.

$$\pi r^2 f - \frac{2\pi r^2 f}{3} = \frac{\pi r^2 f}{3}$$

$$\frac{\pi r^2 f}{3} = \pi r^2 x \quad x = \frac{\pi r^2 f}{3\pi r^2} = \frac{f}{3}$$

La correzione dunque sarà:

$$\text{nel tubo largo} = \frac{F}{3}$$

$$\text{nel tubo stretto} = \frac{f}{3}$$

$$\text{Ora } h = H - H'$$

$$hc = H + \frac{f}{3} - H' - \frac{F}{3} \quad hc = h - \frac{1}{3} (F - f)$$

Ossia bisogna sottrarre il terzo della differenza tra le altezze dei menischi.

Secondo quello che si è detto prima, la formola secondo la quale bisognerà calcolare a^2 lavorando col nuovo tubo a U sarà:

$$a^2 = \left[h - \frac{1}{3} (F - f) \right] \cdot 0,36184$$

L'aumentare l'ascensione osservata, di un terzo dell'altezza del menisco, è già stato proposto da Frankenheim. Del resto in pratica l'uso della formola qui sviluppata o di quella proposta nell'ultima mia memoria, non conduce a differenze apprezzabili.

Io l'ho scelta perchè è di più comoda applicazione.

L'apparecchio riscaldatore sopra menzionato consiste in una triplice cassa di lamiera di ferro, nella quale i singoli involucri sono alla distanza di circa 3 centimetri uno dall'altro. Le casse hanno dei finestrini tra di loro corrispondenti, chiusi con lastre di cristallo piane e tra loro perfettamente parallele. La cassa interna è rivestita di stagnatura il che è molto favorevole per l'illuminazione dell'apparecchio.

In questa cassa dunque si sospende il tubo ad U preparato come sopra si è detto e per due fori praticati nelle casse s'introducono due termometri esatti, che coi loro bulbi vengono a collocarsi accanto ai due menischi nel tubetto. Mediante una fiamma sottoposta all'apparecchio si può così facilmente alzare gradatamente la temperatura del tubo capillare e tenerla anche a lungo costante per fare le letture desiderate. Ordinariamente i due termometri ai due lati del tubetto andavano ben d'accordo, e se qualche volta durante la lettura vi era una piccola differenza di pochi decimi di grado, si prendeva come esatta la media delle loro indicazioni, giacchè il tubo trovandosi tra mezzo a essi doveva certamente possedere questa temperatura media.

La maggior parte delle osservazioni qui riferite sono eseguite

col nuovo tubo a costante 0,36181 col metodo ora detto, eseguendo a temperature crescenti una serie di determinazioni di α^2 , stabilendo la curva che ne esprime l'andamento in funzione della temperatura e calcolando il valore di α^2 al punto di ebollizione.

In molti casi ho per riprova determinato α^2 anche direttamente nei vapori del liquido bollente e l'accordo, come più tardi si vedrà, è sempre stato perfetto.

Alcune determinazioni sono fatte ancora col primitivo tubo aperto a costante 0,7032, come ciò sarà indicato volta per volta.

Nell'ultima memoria feci rilevare le difficoltà che s'incontrano nell'eseguire le misure delle altezze capillari dei liquidi ad alta temperatura con un catetometro usuale. Bisogna in brevissimo tempo cambiare l'accomodazione dell'occhio leggendo prima col cannocchiale poi col microscopio del nonio, poi ancora col cannocchiale ed indi di nuovo il nonio e così via un grande numero di volte in un tempo, come già dissi, possibilmente brevissimo. Questo procedimento mi aveva talmente stancata la vista che avrei dovuto rinunciare al proseguimento di queste ricerche, senza un nuovo strumento costruito con grande abilità e precisione dal Signor F. Miller meccanico a Innsbruck; strumento il quale, oltre ad evitare tutti gli inconvenienti accennati, rende a così dire impossibile gli errori casuali di lettura.

Esso consiste in due cannocchiali tra loro uguali, posti in uno stesso piano orizzontale. Uno di essi è mobile rispettivamente all'altro mediante una vite micrometrica esatta, lunga circa 15 centimetri e munita di tamburo diviso in 100 parti. Sopra una scala fissa un indice segna i giri interi della vite ed i centesimi di giro si leggono sul tamburo graduato. Quando gli assi ottici dei due cannocchiali si trovano esattamente nello stesso piano orizzontale, l'indice della scala e quello del tamburo segnano zero. I due cannocchiali insieme, come un sistema rigido, sono mobili lungo un'asta verticale con movimento rapido e micrometrico. I due cannocchiali muniti di livelli sensibilissimi, hanno tutte le viti di rettificazione e sono inoltre mobili nel piano intorno ad un'asse verticale. Essendo conosciuta l'altezza del passo della vite micrometrica, mediante una serie di misure fatte sopra un metro normale, basta per misurare la differenza di livello dei due menischi, fissare il menisco inferiore col cannocchiale fisso (relativamente all'altro,) ed il menisco superiore con quello mobile, movendo la vite micrometrica e conservando ai due cannocchiali la perfetta orizzontalità. Ottenuta la coincidenza dei menischi coi reticoli dei

due cannocchiali si può, a tutto comodo, leggerne la distanza verticale che rimane inscritta sulla scala e sul tamburo graduato. Aggiungo ancora che ho fatto corredare l'istrumento di due paia di oculari permettendo un ingrandimento di 20 e di 40 diametri. Questo istrumento si trova descritto e riprodotto nella *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, Dicembre 1883 pag. 409. La mia vite micrometrica, secondo una serie di concordanti determinazioni, ha un passo alto da 0,4997 a 0,5002 millimetri ed io presi come valore definitivo 0,5000 millimetri.

Per determinare la correzione dovuta per i menischi si procede come segue: Letta la differenza di livello dei piani tangenti ai due menischi, si puntano i due cannocchiali sulle basi di questi e la differenza tra queste due letture è anche la differenza tra le altezze dei menischi della quale, come sopra si è detto, si prende il terzo che si sottrae dalla prima lettura.

Ho voluto istituire una serie di osservazioni per conoscere fino a quel punto i valori di a^2 determinati col nuovo tubo e col nuovo catetometro a vite coincidessero coi valori determinati nel passato anno con metodi in ogni punto diversi, e per vedere inoltre se i valori di a^2 calcolati mediante una formola d'interpolazione come sopra si disse, fossero concordanti con quelli determinati direttamente al punto di ebollizione delle sostanze.

Riferirò qui solo due di queste osservazioni, rimandando per altre, non meno concordanti, al materiale sperimentale.

Benzina

L'anno passato col tubo aperto a costante 0,7032 trovai:

$$\begin{array}{ll} t = 6,7^\circ & a^2 = 6,968 \text{ mm.} \\ t = 79,9^\circ & a^2 = 5,245 \text{ " } \end{array}$$

Ora trovo col tubo chiuso a costante 0,36181:

$$\begin{array}{ll} t = 5,4^\circ & a^2 = 6,997 \text{ mm.} \\ t = 80,0^\circ & a^2 = 5,253 \text{ " } \end{array}$$

e dopo completo raffreddamento:

$$t = 8,4^\circ \quad a^2 = 6,963$$

Collo stesso tubo, ma procedendo per interpolazione trovo:

I.^a serie

t	hc	a^2	a^2 calcolato dalla formola
3,8°	19,5	7,055 mm	7,058 mm
33,3°	17,52	6,339 "	6,342 "
48,0	16,60	6,006 "	6,004 "
71,0	15,08	5,456 "	5,454 "

II.^a serie

3,8°	19,55	7,073 "	7,070 "
33,5°	17,58	6,360 "	6,350 "
48,5°	16,57	5,995 "	5,991 "
60,3°	15,81	5,720 "	5,710 "
76,7°	14,70	5,318 "	5,319 "

Queste due serie come si vede dalle cifre scritte nella colonna « a^2 calcolato » sono esattamente espresse dalla formola:

$$a^2 = 7,149 - 0,02387 t$$

la quale fornisce:

$$a^2 \text{ a } 80^\circ = 5,240 \text{ mm}$$

mentre collo stesso tubo all'ebollizione si trovò: $a^2 = 5,253$ "

e coll'altro tubo nel passato anno: $a^2 = 5,245$ "

Le differenze sono dunque di un centesimo di millimetro ed i risultati possono chiamarsi soddisfacentissimi.

Colla formola per a^2 qui sviluppata si calcola la temperatura critica (T) della benzina $= 299^\circ$

mentre Sajotschewsky trova direttamente $= 281^\circ$.

*Furfuro*l, punto di ebollizione 160-160,5 B° = 753,4.

L'osservazione diretta all'ebollizione col tubo aperto a costante 0,7032 fornì:

$$a^2 \text{ a } 160 = 5,205 \text{ mm.}$$

Procedendo per interpolazione trovo:

t	hc	a^2	a^2 calcolato dalla formola
13	21,63	7,826 mm	7,826 mm
49,5	19,82	7,171 "	7,173 "
68,5	18,88	6,831 "	6,833 "
75	18,51	6,697 "	6,699 "
111,5	16,72	6,050 "	6,063 "

Come si vede questi risultati si esprimono bene colla formola:

$$a^2 = 8,059 - 0,0179 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 160^\circ = 5,195 \text{ mm.}$$

Temperatura critica (T) del furfurol = 450° gradi.

Come si vede le variazioni di α^2 sono inversamente proporzionali alla temperatura e si lasciano esprimere mediante una retta. Questo fatto è generale almeno per tutte le numerose sostanze finora studiate, ma non sono stato io il primo a constatarlo come ciò si può vedere da un opuscolo pubblicato pochi mesi fa a Bruxelles dal Signor M. P. de Heen, sotto il titolo:

« Essai de Physique comparée ».

In questo scritto l'autore determina le equazioni lineari esprimenti il variare di α^2 colla temperatura per un certo numero di sostanze, delle quali in gran parte ho dato il valore di α^2 all'ebollizione nella mia ultima memoria. Il Signor de Heen non dà che le ascensioni fornite direttamente dallo esperimento operando in tubi diversi, ma essendo indicati i diametri di questi tubi ne ho potuto calcolare i valori di α^2 per confrontarli coi miei.

In generale i valori di α^2 al punto di ebollizione che così si calcolano non sono molto diversi da quelli contenuti nel mio lavoro antecedente.

Darò alcuni esempi scelti a caso.

		de Heen	Schiff (1883)
Alcool etilico	α^2 a 78°	4,847 mm	4,782 mm
» isobutilico	α^2 » 106,4°	4,418 «	4,416 «
Cloruro propilico	α^2 » 47°	4,393 «	4,359 «
Formiato butilico	α^2 » 98,5°	4,198 «	4,149 «
Acetato etilico	α^2 » 75,5°	4,376 «	4,268 «
» isobutilico	α^2 » 112,8°	3,900 «	3,923 «
» amilico	α^2 » 138,9°	3,718 «	3,720 «
Butirrato metilico	α^2 » 102,5°	4,121 «	4,036 «
» isobutilico	α^2 » 157°	3,337 «	3,361 «
Propionato metilico	α^2 » 79,5°	4,364 «	4,289 «
» propilico	α^2 » 121,7°	3,822 «	3,804 «
» amilico	α^2 » 160,5°	3,384 «	3,459 «
Valerato metilico	α^2 » 115°	3,721 «	3,853 «
» etilico	α^2 » 133°	3,495 «	3,600 «

Mentre non voglio pretendere che i miei valori siano esenti di piccole inesattezze, credo però che per il metodo impiegato essi meritino forse una fiducia maggiore di quelli del Signor de Heen e ciò per le seguenti ragioni.

1) Della purezza delle sostanze impiegate dall'autore non si

ha alcun criterio. Esso non ne indica nè la provenienza nè i metodi di preparazione o di purificazione e neppure il loro punto di ebollizione.

2) L'autore indica solo i diametri dei tubi impiegati e se anche noi possiamo ammettere ch'essi siano di calibro costante in tutti i punti, egli non dice se ne sia verificata la sezione circolare.

3) Non è fatto cenno alcuno di una correzione dovuta per il liquido sollevato dal menisco sopra il piano tangente alla sua curvatura.

4) Per il metodo impiegato non è in alcuna maniera assicurata la verticalità del tubo capillare, anzi essa appare molto dubbia o almeno assai difficile a conseguirsi.

5) Le letture sono fatte sopra tubi capillari divisi in $\frac{1}{5}$ di millimetro, dimodochè le frazioni inferiori ad un quinto si dovevano apprezzare a occhio. Difatti nelle osservazioni in generale non sono indicati che i decimi di millimetro.

Per calcolare la costante N è necessaria come si è visto la conoscenza del volume molecolare al punto di ebollizione. Per una parte delle sostanze qui studiate era conosciuta la dilatazione grazie ai lavori di Kopp, Pierre Thorpe e Zander ed io ho creduto di potere utilizzare i loro valori. Per moltissime sostanze invece ho determinato direttamente la densità al punto di ebollizione, adoperando il mio metodo estesamente descritto nella memoria.

« Sui volumi molecolari delle sostanze liquide » (Lincei 1882). Quando però le sostanze erano molto decomponibili, tanto che sviluppasse delle bollicine gazoze in vicinanza del loro punto di ebollizione, oppure quando mostravano un punto di ebollizione eccessivamente elevato, ho preferito di determinarne la densità prima a zero e poi ad una serie di temperature intermedie, calcolando così le formole d'interpolazione per i volumi in funzione della temperatura. Negli sviluppi mi sono sempre fermato ai cubi delle temperatura. Ho ripetuto la determinazione della densità al punto di ebollizione per molte sostanze già studiate due anni fa e l'accordo è sempre stato soddisfacente.

Le sostanze qui impiegate sono tutte purificate colla massima diligenza e dove occorre saranno indicati brevemente i metodi di preparazione e di purificazione. Molti prodotti mi furono spediti dalla rinomata fabbrica di Kahlbaum a Berlino in uno stato di purezza così perfetta, come in laboratorio lavorando su piccole quantità solo difficilmente si potrebbe conseguirla.

Le indicazioni termometriche per i punti di ebollizione si ri-

feriscono ai 4 termometri altre volte menzionati. In tutti i casi la colonna di mercurio era interamente immersa nel vapore.

Le indicazioni barometriche s'intendono ridotte a zero. Per molte sostanze, studiate per interpolazione, aggiungo le temperature critiche (T) calcolate dalle formole generali per i valori di a^2 . Come già feci osservare nel passato anno, questi valori di T non possono essere che approssimativi.

Riassumo tutti i simboli impiegati nell'esposizione del materiale sperimentale.

hc = differenza di livello osservata, corretta per i menischi.

a^2 = altezza di ascensione in un tubo di 1 millimetro di raggio.

$\frac{M}{D} = v$ = volume molecolare

$1000 \frac{a^2}{2v} = N$ = numero relativo di molecole sollevate

T = temperatura critica.

Materiale sperimentale

1) *Terpene di limone* $C_{10}H_{16}$

Dall'essenza. Bollito sul sodio. Punto di ebollizione

$$168 - 168,5^\circ \quad B_0 = 763,2 \text{ mm}$$

Volume molecolare:

	I	II	III	(altro campione)
V_4	= 7,7206	7,7271	7,6743	I II
P	= 5,6259	5,6293	5,5863	$D_4^{20} = 0,8595 \quad 0,8593$
D_4^{168}	= 0,7286	0,7285	0,7279	
$\frac{M}{D}$	= 186,24	186,25	186,42	

Capillarità

t	hc	a^2	a^2	calcolato colla formola
10	18,79	6,798 mm	6,799	mm
47,5	16,79	6,075 "	6,080	"
69,7	15,66	5,665 "	5,659	"
80,0	15,14	5,477 "	5,462	"
86,0	14,79	5,351 "	5,348	"

Risultati espressi dalla formola

$$a^2 = 6,990 - 0,0191 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 168,5 = 3,772 \quad N = 10,1 \\ T = 366^\circ$$

2) *Acido formico* CH_2O_2

Di Kahlbaum. Distilla tutto a $100,3^\circ$ $B_o = 763,5$

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,3010$$

$$P = 9,2723$$

$$D_4^{100,0} = 1,1170$$

$$\frac{M}{D} = 41,08 \quad \text{Kopp trova } 41,00$$

Capillarità

t	hc	a^2	a^2 calcolato
8,7	13,01	6,516 mm	6,516 mm
52,3	16,40	5,933 "	5,930 "
55,5	16,23	5,872 "	5,887 "
73,0	15,64	5,658 "	5,652 "
88,7	15,06	5,448 "	5,440 "

Risultati espressi dalla formola

$$\bullet a^2 = 6,633 - 0,01345 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 100,3^\circ = 5,284 \text{ mm} \quad N = 64,3 \\ T = 492^\circ$$

3) *Acido acetico* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Di Kahlbaum, bolle $117 - 117,5^\circ$ $B_o = 761,5$

Volume molecolare = 63,2 (Kopp)

Capillarità

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10	15,13	5,477 mm	5,477 mm
49,5	13,51	4,888 "	4,885 "
78,3	12,30	4,449 "	4,453 "
92,5	11,72	4,239 "	4,240 "

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 5,627 - 0,0150 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 117 = 3,872 \text{ mm} \quad N = 30,6 \\ T = 375^\circ$$

4) *Acido propionico* $C_3H_6O_2$ Di Kahlbaum bolle $140,5 - 141^\circ$ $B_0 = 758,5$ Volume molecolare = $85,4$ (Zander) $85,5$ (Kopp)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,5	15,81	5,720 mm	5,720	mm
46,5	14,20	5,138	5,135	"
48,0	14,07	5,111	5,110	"
72,3	13,09	4,736	4,740	"
83,0	12,61	4,560	4,580	"
91,4	12,31	4,454	4,461	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 5,832 - 0,0150 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 140,5^\circ = 3,725 \text{ mm } N = 21,7$$

$$T = 388^\circ$$

5) *Acido butirrico normale* $C_4H_8O_2$ Di Kahlbaum, bolle $162,5 - 163^\circ$ $B_0 = 762,4$ Volume molecolare = $107,85$ (Schiff)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
12,7	16,09	5,821 mm	5,821	mm
31,5	15,30	5,535	5,535	"
44,0	14,76	5,340	5,345	"
47,2	14,64	5,297	5,297	"
73,5	13,49	4,880	4,890	"
111,2	11,94	4,320	4,324	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,014 - 0,0152 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 162,5^\circ = 3,545 \text{ mm } N = 16,4$$

$$T = 395^\circ$$

6) *Acido isobutirrico* $C_4H_8O_2$ Di Kahlbaum, bolle $153 - 153,5$ $B_0 = 750,5$ mm

Volume molecolare = 108,57 (Schiff)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
9,8	15,57	5,633 mm	5,633	mm
47,5	13,94	5,047	5,052	"
71,5	12,95	4,685	4,683	"
94,5	11,95	4,323	4,329	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 5,784 - 0,0154 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 153^\circ = 3,428 \text{ mm } N = 15,8$$

$$T = 375$$

7) *Acido valerianico* $C_5H_{10}O_2$

Di Kahlbaum, bolle $174,5 - 175^\circ$ $B_0 = 750,8 \text{ mm}$

Volume molecolare = 130,2 (Kopp)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,8	16,05	5,807 mm	5,807	mm
38,5	14,78	5,347	5,344	"
40,5	14,67	5,308	5,314	"
43,5	14,56	5,268	5,269	"
70,5	13,47	4,873	4,861	"
102,0	12,12	4,385	4,385	"
115,3	11,52	4,168	4,184	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 5,925 - 0,0151 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 175^\circ = 3,283 \text{ mm } N = 12,6.$$

$$T = 392^\circ$$

8) *Anidride acetica* $C_4H_6O_3$.

Frazionando 1 kilo del prodotto commerciale bollente tutto tra $137,5 - 138^\circ,5$, fu raccolto un terzo circa $138 - 138,2$.

Volume molecolare = 109,69 (Kopp)

t	hc	a^2	a^2	calcolato.
10	17,64	6,382 mm	6,382	mm
44,7	15,98	5,782	5,785	"
78,8	14,36	5,196	5,199	"
94,5	13,63	4,933	4,929	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,554 - 0,0172 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 138 = 4,181 \text{ mm} \quad N = 19,1$$

$$T = 380$$

9) *Formiato metilico* $C_2H_4O_2$.

Trattato con calce viva a più riprese bolle $32,4 - 32,5$ B. 761,4.

Volume molecolare — 62,57 (Schiff)

Capillarità determinata col tubo aperto a costante 0,7032

a freddo $t = 7,7^\circ$.

$$h = 0,792 \text{ mm} \quad hc = 0,784 \text{ mm}$$

a caldo:

$$h = 0,711 \text{ " } \quad hc = 0,703 \text{ " }$$

$$a^2 = 4,944 \text{ " } \quad N = 39,6 \text{ " }$$

10) *Acetato allilico* $C_5H_8O_2$.

Trattato come sopra bolle $102,8 - 103$ B. = 752,2.

Volume molecolare = 121,37 (Schiff.)

Determinazione fatta col tubo aperto a costante 0,7032:

a freddo $t = 4,5$

$$h = 0,879 \text{ mm} \quad hc = 0,870 \text{ mm}$$

a caldo

$$h = 0,591 \text{ " } \quad hc = 0,584 \text{ " }$$

$$a^2 = 4,106 \text{ " } \quad N = 16,9 \text{ " }$$

11) *Dimetilacetal* $C_4H_{10}O_2$.

Nel rifare le determinazioni di a^2 per molte sostanze già studiate l'anno passato, ho trovato solo per il dimetilacetal differenze notevoli. Forse allora era rimasto inosservato qualche piccola bollicina di liquido in una delle branche del tubetto, che doveva produrre una pressione parziale. Per più sicurezza ho rifatto lo studio con tutti tre i metodi ora a mia disposizione.

Punto di ebollizione $62,8 - 63,2$ B. = 761,2.

Volume molecolare: 110,81 (Schiff)

1) Col tubo aperto a costante 0,7032 all'ebollizione:

$$h = 0,620 \quad hc = 0,612 \quad a^2 = 4,303 \text{ mm} \quad N = 19,4.$$

2) Col tubo chiuso a costante 0,36181 all'ebollizione:

$$h = 12,04 \quad hc = 11,87 \quad a^2 = 4,297 \text{ mm} \quad N = 19,4$$

3) Per interpolazione:

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,5	15,24	5,514 mm	5,514	mm
29,5	13,92	5,036	5,036	"
45,0	13,0	4,703	4,700	"
60	12,04	4,356	4,353	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 5,676 - 0,0217 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 63,3 = 4,303 \text{ mm } N = 19,4$$

$$T = 261^\circ.$$

12) *Etere metilisoamilico* $C_5H_{11} - O - CH_3$.

Preparato per l'azione del ioduro metilico sull'isoamilato potassico. Il prodotto purificato con lavaggi e distillazioni fu riscaldato a 150 gradi in tubi chiusi con grande eccesso di sodio metallico durante una notte intera. Boile $91 - 91^\circ,3$ $B_0 = 765,4$ mm.

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,2990 \text{ cm.}^3$$

$$P = 5,7025 \text{ gr.}$$

$$D_{91}^{40} = 0,6871$$

$$\frac{M}{D} = 148,13$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
6,5	16,30	5,897 mm	5,897	mm
45,3	14,00	5,065	5,065	"
72,6	12,38	4,479	4,479	"
78,3	12,04	4,356	4,357	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,0369 - 0,02145 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 91^\circ = 4,085 \text{ } N = 13,8$$

$$T = 231^\circ.$$

13) *Ossalato etilico* $C_6H_{10}O_4$.Bolle costantemente $186 - 186^\circ,2$ $B_0 = 758,3$.

Volume molecolare: 166,12 (Kopp, Weger.)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
11,3	17,13	6,198 mm	6,200	mm
66,0	14,88	5,373 "	5,373	"
76,2	14,42	5,217 "	5,220	"
93,5	13,70	4,957 "	4,959	"

Risultati espressi dalla formula:

$$a^2 = 6,370 - 0,0151 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 186^\circ = 3,562 \text{ mm } N = 10,7$$

$$T = 422.$$

14) *Benzoato metilico* $C_8H_8O_2$.

Bolle 200 — 200°,5 $B_0 = 754,7$.

Volume molecolare = 151,8 (Kopp.)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10	19,90	7,200 mm	7,201	mm
61,5	17,48	6,324 "	6,328	"
75,0	16,86	6,100 "	6,100	"
93,5	15,98	5,782 "	5,786	"

Risultati espressi dalla formula:

$$a^2 = 7,370 - 0,01694 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 200 = 3,982 \text{ mm } N = 13,1$$

$$T = 435.$$

15) *Benzoato etilico* $C_8H_{10}O_2$.

Bolle 213 -- 213°,5 $B_0 = 758,5 \text{ mm}$.

Volume molecolare: 174,8 (Kopp.)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10	19,53	7,066 mm	7,068	mm
48,5	17,77	6,429 "	6,431	"
78,5	16,38	5,926 "	5,935	"
97,0	15,56	5,629 "	5,629	"
110,5	15,20	5,500 "	5,505	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,234 - 0,01655 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 213 = 3,709 \text{ mm } N = 10,6$$

$$T = 436.$$

16) *Etere acetacetico* $C_6H_{10}O_3$.

Da 500 grammi di prodotto puro commerciale di Kahlbaum fu ottenuto una larga porzione bollente:

$$180 - 180^{\circ},3 \quad B_o = 754,5^{\circ}$$

Il volume molecolare fu determinato stabilendo la formola dei volumi:

$$D_4^{20} = 1,0465 \quad D_4^8 = 1,0385 \quad D_4^{55,8} = 0,9880$$

$$D_4^{79,2} = 0,9644 \quad D_4^{135,5} = 0,9029.$$

Questi valori sono benissimo resi dalla formola:

$$V_t = 1 + 0,00109301 t - 0,0000013895 t^2 + 0,00000001465 t^3$$

che fornisce:

$$D_4^{180} = 0,8458 \quad \frac{M}{D} = 153,34$$

Capillarità:

t	hc	a^2	a^2	calcolato
9,1	18,18	6,657 mm	6,657	mm
71,7	15,64	5,658 "	5,662	"
73,0	15,55	5,646 "	5,641	"
77,3	15,50	5,572 "	5,573	"
91,5	15,78	5,357 "	5,359	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,802 - 0,0159 t.$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 180 = 3,950 \text{ mm } N = 12,8$$

$$T = 428.$$

17) *Anisol* $C_6H_5 - OCH_3$.

Questa sostanza, avendo dato dei risultati che da principio parevano affatto eccezionali, nè ho fatto lo studio sopra due cam-

pioni di diverse preparazioni, rideterminando anche il volume molecolare:

1° Campione bollente 155 — 155°,5 $B_0 = 757,4$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,3065$$

$$P = 7,1475 \quad \text{Due anni fa trovai:}$$

$$D_4^{155} = 0,8605 \quad \frac{M}{D} = 125,18 \text{ e } 125,17 \text{ (Lincei 1882)}$$

$$\frac{M}{D} = 125,21$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,5	20,81	7,529 mm	7,529	mm
57,0	18,04	6,531 "	6,534	"
67,5	17,50	6,331 "	6,323	"
79,5	16,82	6,086 "	6,082	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,679 - 0,0201 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 155,5 = 4,554 \text{ mm} \quad N = 18,0$$

$$T = 382^\circ.$$

2° Campione: bollente a 155,5 — 156° $B_0 = 763,4$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
12,2	20,63	7,46 mm	7,46	mm
50,0	18,52	6,700 "	6,69	"
71,5	17,33	6,27 "	6,26	"
76,0	17,08	6,18 "	6,17	"
82,5	16,69	6,04 "	6,04	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,710 - 0,0203 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 155,5 = 4,554 \text{ mm} \quad N = 18,0$$

$$T = 380.$$

18) *Fenetol* $C_6H_5 - OC_2H_5$.

Bolle 171,5° B_0 763°.

Volume molecolare: 148,50 (Schiff)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,7	20,10	7,272 mm	7,273	mm
42,7	18,23	6,596	6,598	"
66,0	16,98	6,143	6,151	"
77,5	16,38	5,926	5,929	"

Risultati espressi dalla formula:

che $a^2 = 7,421 - 0,01925 t$

fornisce:

$$a^2 \text{ a } 171,5 = 4,120 \text{ mm} \quad N = 13,8$$

$$T = 385^\circ.$$

19) *Etere metilico del paracrescol* $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow O.CH_3 \end{smallmatrix}$

Preparato secondo le indicazioni di Koerner (Zeitschrift für Chemie 1868 p. 326) per l'azione del ioduro metilico sul paracrescolato potassico. Dopo lavato con soda e dissecato è subito puro. Rendita eccellente. Bolle $175,5$ $B_0 = 762,3$ mm.

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,3204$$

$$P = 6,8527$$

$$D_4^{175,5} = 0,8236$$

$$\frac{M}{D} = 147,79$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
5,5	20,46	7,403 mm	7,403	mm
48,7	18,25	6,603	6,609	"
66,5	17,34	6,274	6,281	"
75,5	16,89	6,111	6,116	"
89,2	16,21	5,865	5,864	"
92,5	16,05	5,807	5,803	"

Risultati espressi dalla formula:

$$a^2 = 7,5037 - 0,01838 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 175,5 = 4,278 \text{ mm} \quad N = 14,5$$

$$T = 408^\circ.$$

20) *Dimetilresorcina* $C_6H_4 (OCH_3)_2$.

Dal sale potassico della resorcina con ioduro di metile.

Bolle 214° — 215° ; $B_0 = 759,4$.

Il volume molecolare fu determinato calcolando la formola dei volumi dai dati seguenti:

$$D_4^0 = 1,0808 \quad D_4^{55,8} = 1,0317 \quad D_4^{79,2} = 1,0104 \quad D_4^{135,5} = 0,9566.$$

Resi dalla formola:

$$V_t = 1 + 0,00078206 t + 0,0000009995 t^2 + 0,000000002008 t^3$$

mediante la quale si calcola:

$$D_{215} = 0,8752 \quad \frac{M}{D} = 157,13$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10,6	20,98	7,591 mm	7,591	mm
72,0	18,08	6,541 "	6,541	"
87,0	17,87	6,284 "	6,285	"

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,7718 - 0,04709 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 215^{\circ} = 4,097 \text{ mm} \quad N = 13,0$$

$$T = 454^{\circ}.$$

21) *Furfurol. Aldeide piromucica* $C_5H_4O_2$.

Avendo questa sostanza fornito dei risultati che parevano eccezionali, fu studiata con due metodi diversi.

Bolle 160° — $160,5^{\circ}$ $B_0 = 753,4$.

Volume molecolare: 95,52 (Schiff.)

1) Osservazione diretta all' ebollizione col tubo aperto a costante 0,7032 a freddo, $t = 7$:

$$h = 11,20 \quad hc = 11,11$$

a caldo:

$$h = 7,47 \quad hc = 7,40$$

$$a^2 = 5,205 \quad N = 27,2$$

2) Per interpolazione

t	hc	a^2	a^2	calcolato
13	21,63	7,826 mm	7,826	
49,5	19,82	7,171 "	7,173	
68,5	18,88	6,831 "	6,833	
76,0	18,51	6,697 "	6,699	
111,5	16,72	6,050 "	6,063	

Risultati espressi dalla formola

$$a^2 = 8,059 - 0,0179 t$$

$$a^2 \text{ a } 160 = 5,195 \text{ mm} \quad N = 27,2$$

che fornisce

$$T = 450$$

22) *Aldeide valerica* $C_5H_{10}O$

Bolle $92,5 - 96^\circ$ $B_0 = 762,1$

Volume molecolare 118,99 (Kopp)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10	17,22	6,230 mm	6,230 mm	
47,5	15,23	5,510	5,500	•
53,5	14,83	5,366	5,382	•
68,0	14,09	5,097	5,099	•
78,7	13,54	4,886	4,890	•

Risultati espressi dalla formola

$$a^2 = 6,425 - 0,0195 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 93 = 4,611 \quad N = 19,3$$

$$T = 329$$

23) *Cuminol-aldeide cuminica* $C_{10}H_{12}O$

Purificato col composto col bisolfito bolle $237-237,5$ B_0 758,3.

Volume molecolare 187,29 (Kopp).

t	hc	a^2	a^2	calcolato
8,8	20,08	7,265 mm	7,265 mm	
48,4	18,43	6,668	6,669	•
70,5	17,51	6,335	6,336	•
94,5	16,50	5,970	5,975	•
125,5	15,23	5,510	5,509	•

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,397 - 0,01505 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 237 = 3,830 \text{ mm} \quad N = 10,2$$

$$T = 494.$$

24) *Carvol* $C_{10}H_{14}O$.

Preparato secondo Varrentrapp (Handwörterbuch der Chemie Vol. 4, p. 686) trattando quella parte dell'olio di *Carum carvi* che bolle sopra 185° con solfidrato ammonico alcoolico, ricristallizzando dall'alcool il solfidrato di Carvol e dopo decomponendolo con potassa alcoolica diluita.

Rendita buona. Bolle costante $227,5 - 228^{\circ}$ $B_0 = 753,2$.

Volume molecolare :

$$V_4 = 7,6935 \text{ cm}^3$$

$$P = 6,0517 \text{ gr.}$$

$$D_4^{27,6} = 0,7866$$

$$\frac{M}{D} = 190,26$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10,5	20,80	7,526 mm	7,525 mm	
45,7	19,23	6,957 "	6,957 "	
75,2	17,92	6,484 "	6,483 "	
91,5	17,19	6,221 "	6,220 "	
114,0	16,21	5,865 "	5,859 "	
137,5	15,11	5,468 "	5,479 "	

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 7,6947 - 0,01611 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 227,5 = 4,029 \quad N = 10,6$$

$$T = 477$$

25) *Pinacolina-chetone pseudobutilmetilico* $CH_3-CO-C(CH_3)_3$.

Ottenuto riscaldando il pinacone ($C_6H_{14}O$) con acido solforico diluito con uguale volume d'acqua. Rendita buonissima. (Fittig. Annalen di Liebig vol. 114, p. 56). Costituzione dimostrata da Butlerow (Annalen V. 174 p. 125) Del resto, come più tardi vedremo, anche lo studio dei fenomeni capillari vi esclude l'antica formola: $(CH_3)_2=C-C(CH_3)_2$ confermando quella data da But-



lerow.

Bolle $105-105,5$ $B_0 = 758,7$ mm.

Volume molecolare :

$$V = 8,3047 \text{ cm}^3$$

392

$$P = 5,9940 \text{ gr.}$$

$$D_4^{105,5} = 0,7217$$

$$\frac{M}{D} = 138,25$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
8,6	17,31	6,263 mm	6,263 mm.	
43,4	15,32	5,543 "	5,546 "	
60,2	14,38	5,203 "	5,200 "	
79,0	13,30	4,812 "	4,813 "	

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,440 - 0,0206 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 105,5 = 4,267 \quad N = 15,4$$

$$T = 312$$

26) *Cloruro isobutilico* C_4H_9Cl .

Bolle $68-68,2$ B₀ 761° .

Volume molecolare:

$$V = 7,7055 \text{ cm}^3$$

$$P = 6,2210 \text{ gr.}$$

$$D_4^{68} = 0,8073$$

$$\frac{M}{D} = 114,26$$

capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032 a freddo $t = 8,2^\circ$.

$$h = 7,66 \quad hc = 7,57$$

a caldo

$$h = 5,93 \quad hc = 5,87$$

$$a^2 = 4,127 \text{ mm} \quad N = 18,06$$

27) *Cloruro isoamilico*

Bolle a $99,5 - 99,7$ B₀ $= 758,4 \text{ mm}$

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,6987$$

$$P = 6,0840$$

$$D_4^{99,5} = 0,7903$$

$$\frac{M}{D} = 134,40$$

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032, a freddo, $t = 8,2^\circ$

$$h = 8,15 \quad hc = 8,06$$

a caldo:

$$h = 5,80 \quad hc = 5,72$$

$$a^2 = 4,022 \text{ mm.} \quad N = 14,9$$

28) *Clorobenzina* C_6H_5Cl .

di Kahlbaum, bolle $131,5 - 132^\circ$ $B_0 = 763,5 \text{ mm.}$

Volume molecolare 114,28 (Schiff).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10	17,59	6,364 mm	6,364 mm
47,5	15,75	5,702 "	5,702 "
64,6	14,94	5,405 "	5,400 "
86,7	13,86	5,014 "	5,010 "
107,5	12,84	4,649 "	4,643 "

Risultati resi dalla formola :

$$a^2 = 6,540 - 0,01765 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 132 = 4,211 \text{ mm.} \quad N = 18,4 \quad T = 370^\circ$$

29) *Clorotoluene* $C_6H_4Cl-CH_3$.

Di Kahlbaum quasi tutto paracomposto. Bolle $159,5 - 160$
 B_0 763,5.

Volume molecolare: 134,91 (Schiff).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
18,8	17,85	6,458 mm	6,458 mm
50,0	16,05	5,81 "	5,82 "
78,5	14,81	5,36 "	5,35 "
81	14,70	5,31 "	5,30 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 6,655 - 0,0167 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 159,5 = 3,992 \quad N = 14,8$$

$$T = 398$$

30) *Cloruro di benzile* $C_6H_5CH_2Cl$.

Distillando un kilo di prodotto puro commerciale una gran parte passò costante tra $177,5 - 178,5$ $B^\circ = 763,5$.

Avendo dati risultati che parevano eccezionali furono fatte due serie di osservazioni con campioni diversi e rideterminato anche il volume molecolare:

$$V_4 = 8,2947 \text{ cm.}^3$$

$$P = 7,8310 \text{ gr. Due anni fa trovai.}$$

$$D_4^{178} = 0,9453 \quad \frac{M}{D} = 133,45 \text{ e } 133,47$$

$$\frac{M}{D} = 133,45$$

Capillarità.

I. Serie.

t	hc	a^2	a^2 calcolato
7,5	19,77	7,153 mm	7,153 mm
72,0	16,70	6,042 "	6,040 "
80,0	16,8	5,900 "	5,901 "

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 7,283 - 0,01727 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 178,5 = 4,201 \text{ mm} \quad N = 15,7$$

$$T = 421$$

II. Serie.

t	ha	a^2	a^2 calcolato
11,0	19,63	7,102 mm	7,102 mm
48,0	17,88	6,469 "	6,469 "
77,5	16,49	5,967 "	5,965 "

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 7,290 - 0,0171 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 178,5 = 4,238 \text{ mm} \quad N = 15,8 \quad T = 426$$

31) *Bicloruro di propilene* $C_3H_6Cl_2$.

Bolle 97,5 — 98,5 B_0 760,3

Volume molecolare.

$$V_4 = 7,7150$$

$$P = 8,0780$$

$$D = 1,0470$$

$$M$$

$$D = 107,59$$

Capillarità: Tubo aperto α costante 0,7032

a freddo $t = 8$

$$a = 7,55 \quad hc = 7,46$$

a caldo

$$h = 5,58 \quad hc = 5,53$$

$$a^2 = 3,881 \quad N = 18,03$$

32) *Percloroetilene* C_2Cl_4

Bolle 120 — 121 $B_0 = 756,5$ mm

Volume molecolare 114,20 (Schiff)

Capillarità: Tubo aperto α costante 0,7032

a freddo $t = 8,2$

$$h = 5,93 \quad hc = 5,84$$

a caldo

$$h = 4,12 \quad hc = 4,06$$

$$a^2 = 2,855 \quad N = 13,4$$

33) *Tricloroetano asimmetrico* $CH_2Cl-CHCl_2$

Bolle 114 — 114,3° $B_0 = 759,8$

Volume molecolare = 102,77 (Schiff)

Capillarità: Tubo aperto α costante 0,7032

a freddo $t = 7,1$

$$h = 7,09 \quad hc = 7,00$$

a caldo

$$h = 3,97 \quad hc = 4,92$$

$$a^2 = 3,459 \quad N = 16,8$$

34) *Eptcloridrina* C_7H_5OCl .

Preparata secondo il metodo di Reboul. Bol. 116,5 $B_0 = 763,5$.

Volume molecolare = 87,12 (Schiff)

Capillarità: venne determinata con due metodi diversi.

1) Tubo aperto α costante 0,7032

a freddo $t = 7,2$.

$$h = 9,40 \quad hc = 9,31$$

a caldo

$$h = 6,65 \quad hc = 6,57$$

$$a^2 = 4,620 \quad N = 26,5$$

2) Per interpolazione: Tubo chiuso α costante 0,36181.

t	hc	a^2	a^2 calcolato
7,3	18,32	6,268 mm	6,628 mm
35,0	16,97	6,138	6,130
44.	16,51	5,973	5,964
49,5	16,21	5,865	5,880
79,0	14,73	5,329	5,330

Risultati resi dalla formola,

$$a^2 = 6,760 - 0,0181 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 116,5 = 4,62 \quad N = 26,7$$

$$T = 373$$

35) *Cloralio* $\text{CCl}_3\text{—COH}$.

Preparato di fresco dall'idrato e ridistillato subito. Bolle costantemente a $96,5^\circ$ $B_0 = 754,6$ mm.

Volume molecolare = 106,37 (Thorpe).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10,5	11,54	4,175 mm	4,175 mm
47,5	10,18	3,683 "	3,680 "
66,5	9,45	3,419 "	3,424 "
78,5	9,03	3,267 "	3,264 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 4,316 - 0,0134 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 96,5 = 3,021 \text{ mm} \quad N = 14,1$$

$$T = 322^\circ$$

36) *Etere monocloracetico* $\text{CH}_2\text{Cl—COOC}_2\text{H}_5$.

Bolle 144,3 — 144,8 $B_0 = 753,7$.

Volume molecolare = 123,09 (Schiff)

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032.

a freddo $t = 7^\circ$.

$$h = 8,23 \quad hc = 8,15$$

a caldo

$$h = 5,24 \quad hc = 5,18$$

$$a^2 = 3,520 \text{ mm} \quad N = 14,4$$

37) *Etere bicloracetico* $\text{CHCl}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$.

Bolle 157,6 $B_0 = 754,9$.

Volume molecolare = 143,44 (Schiff).

Capillarità: Tubo a costante 0,7032.

a freddo $t = 7,3$

$$h = 7,46 \quad hc = 7,37$$

$$a^2 = 3,143 \text{ mm} \quad N = 10,9$$

38) *Etere tricloraacetico* $\text{CCl}_3\text{--COOC}_2\text{H}_5$.

Bolle $166,8^\circ$, B_0 753.7 mm.

Volume molecolare: 163,86 (Schiff)

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032.

a freddo $t = 7,4$.

$$h = 6,82 \quad hc = 6,73$$

a caldo

$$h = 3,98 \quad hc = 3,91$$

$$a^2 = 2,749 \text{ mm. } N = 8,38$$

39) *Cloruro di benzoile* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$.

Bolle $194,5 - 195$ $B_0 = 754,6$

Volume molecolare = 134,7 (Kopp).

Capillarità: tubo chiuso a costante 0,36181.

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,8	18,64	6,744 mm	6,744 mm
45,5	17,16	6,208	6,209
69,5	16,17	5,850	5,849
81,5	15,65	5,662	5,669
110,5	14,45	5,228	5,234

Risultati resi dalla formula:

$$a^2 = 6,891 - 0,0150 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 194,5 = 3,966 \text{ mm } N = 14,7$$

$$T = 459^\circ$$

40) *Cloruro di benzilidene* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$

Di Kahlbaum. Bolle con grande costanza $203,5 - 204^\circ$

$$B_0 = 756,2$$

Volume molecolare determinato calcolando la formola dei volumi dai dati seguenti:

$$D_4^0 = 1,2699 \quad D_4^{56,8} = 1,2122 \quad D_4^{79,2} = 1,1877 \quad D_4^{135,5} = 1,1257$$

Resi dalla formola:

$$V_t = 1 + 0,000825243 t + 0,00000022636 t^2 + 0,00000004873 t^3$$

che fornisce .

$$D_4^{204} = 1,0407 \quad \frac{M}{D} = 154,25$$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
11,5	17,39	6,292 mm.	6,292 mm
48,5	16,24	5,839 "	5,840 "
76,5	15,20	5,499 "	5,499 "
93,0	14,63	5,293 "	5,297 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 6,432 - 0,0122 t$$

che fornisce :

$$a^2 \text{ a } 203,5 = 3,950 \text{ mm} \quad N = 12,8$$

$$T = 527^\circ$$

41) *Bromo Br₂*.

Bromo puro del commercio perfettamente disseccato fu distillato e frazionato in un apparecchio interamente di vetro senza congiunture in altro materiale.

Bolle a 60° $B_0 = 762,8$.

Volume molecolare = 53,45 (Thorpe).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10	7,84	2,836 mm	2,836 mm
46,5	5,95	2,514 "	2,512 "
51,0	6,84	2,474 "	2,473 "
56,0	6,70	2,425 "	2,428 "

Resi dalla formola:

$$a^2 = 2,9254 - 0,00888 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 60 = 2,3926 \quad N = 22,3$$

$$T = 329^\circ$$

42) *Bromuro etilico C₂H₅Br*.

Tutti i bromuri alcoolici qui studiati provengono dagli alcool rispettivi per l'azione del bromo e del fosforo rosso e dopo le solite purificazioni mostrano tutti un punto di ebollizione perfettamente costante.

Bolle 38,4 $B_0 = 762,4$ mm.

Volume molecolare

$$V_4 = 8,2639$$

$$P = 11,6790$$

$$D_4^{38,4} = 1,4134$$

$$\frac{M}{D} = 77,07$$

Capillarità: Tubo chiuso a costante 0,36181
a freddo $T = 10,1$

$$h = 9,95 \quad hc = 9,78 \\ a^2 = 3,528 \text{ mm}$$

a caldo

$$h = 8,87 \quad hc = 8,70 \\ a^2 = 3,148 \text{ mm} \quad N = 20,44$$

Formola generale :

$$a^2 = 3,677 - 0,01384 t$$

$$T = 265^\circ$$

43) *Bromuro propilico* C_3H_7Br .

Bolle 71,0 $B_0 = 762,3$

Volume molecolare = 97,0 (Zander)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10	11,17	4,041 mm	4,041 mm
45,2	9,78	3,538	3,539
68,5	8,86	3,205	3,206

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 4,184 - 0,01428 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 71 = 3,170 \text{ mm} \quad N = 16,3$$

$$T = 293^\circ$$

44) *Bromuro isopropilico* C_3H_7Br .

Bolle a 60,5 $B_0 = 763,8$.

Volume molecolare = 99,0 (Zander).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10,5	10,64	3,849 mm	3,849 mm
26,0	10,02	3,625	3,625
38,3	9,54	3,452	3,447
52,5	8,98	3,252	3,241

Risultati resi dalla formola :

$$a^2 = 4,002 - 0,0145 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 60,5 = 3,125 \text{ mm} \quad N = 15,8$$

$$T = 275^\circ$$

400

45) *Bromuro isobutilico* C_4H_9Br .

Bolle a 90,5 — 91 $B_0 = 758,4$ mm.

Volume molecolare:

$V_4 = 7,7359$ cm³

$P = 8,8623$ gr.

$D_4^{91} = 1,1456$

$\frac{M}{D} = 11,39$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10,1	11,73	4,244 mm	4,244 mm.
58,0	10,25	3,708	3,710
69,5	9,42	3,408	3,407
81,5	7,95	3,241	3,237

Risultati resi dalla formula:

$$a^2 = 4,386 = 0,0141 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 91 = 3,103 \text{ mm.} \quad N = 13,1$$

$$T = 311^\circ$$

46) *Bromuro isoamilico* $C_5H_{11}Br$.

Bolle 118,5 $B_0 = 756,3$.

Volume molecolare :

$V_4 = 7,6020$ cm³

$P = 8,2720$ gr.

$D_4^{118,5} = 1,0881$

$\frac{M}{D} = 138,63$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
15,1	12,30	4,45 mm	4,45 mm
47,0	11,15	4,03	4,02
69,5	11,32	3,73	3,72
87,5	9,64	3,48	3,48

Risultati resi dalla formula :

$$a^2 = 4,650 - 0,0134 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 118,5 = 3,060 \quad N = 11,0$$

$$T = 347^\circ$$

47) *Bromuro alilico* C_3H_5Br .

Bolle 70 = 70,5 $B_0 = 755,5$

Volume molecolare = 90,5 (Zander)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
8,	11,53	4,17 mm	4,17 mm
37,5	10,35	3,74 "	3,73 "
43,5	11,10	3,65 "	3,64 "
55,0	9,68	3,47 "	3,472 "

Risultati resi dalla formola.

$$a^2 = 4,2869 - 0,0148 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 70 = 3,251 \text{ mm } N = 18,0$$

$$T = 289^\circ$$

Bromobenzina C_6H_5Br .

Bolle 155,5 -- 156 B_0 759,7 mm.

Volume molecolare :

$$V_4 = 7,7123 \text{ cm}_3$$

$$P = 10,0880 \text{ gr.}$$

$$D_4^{156} = 1,3090 \quad \text{Weger-Annalen di Liebig V. 221 p. 1, trovò:}$$

$$\frac{M}{D} = 119,88 \quad \frac{M}{D} = 119,80$$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
8.	14,42	5,217 mm	5,217 mm
43,5	13,13	4,750 "	4,738 "
46,2	13,00	4,704 "	4,702 "
70,0	12,13	4,389 "	4,380 "
72,5	12,03	4,350 "	4,247 "
102,5	10,89	3,941 "	3,941 "

Risultati espressi dalla formola :

$$a^2 = 5,325 - 0,0135 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 156 = 3,219 \text{ mm } N = 13,4$$

$$T = 394^\circ$$

40) *Bromotoluene (orto)* $C_6H_4BrCH_3$.

Bolle 182 -- 182,5 $B_0 = 761,8$.

402

Volume molecolare :

$$V_4 = 8,3057 \text{ cm}^3$$

$$P = 9,9926 \text{ gr.}$$

$$D_4^{182} = 1,2031$$

$$\frac{M}{D} = 141,95$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
9,5	14,83	5,365 mm	5,365	mm
48,2	13,45	4,866 "	4,865	"
78,0	12,39	4,482 "	4,481	"
112,2	11,15	4,044 "	4,040	"

Risultati resi dalla formula

$$a^2 = 5,487 - 0,0129 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 182,5 = 3.133 \text{ mm} \quad N = 11,0$$

$$T = 425^\circ$$

50) *Bromuro di etilene* $C_2H_4Br_2$.

Di Kahlbaum. Punto di fusione 7,6—7,8. Bolle 130,3 B₀ 759.5

$$V_4 = 7,6797 \text{ cm}^3$$

$$P = 14,7810 \text{ gr.}$$

$$D_4^{130} = 1,9246$$

$$\frac{M}{D} = 97,65 \quad \text{Pierre trova: } 97,70: \text{ Thorpe } 97,06$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
8,7	10,55	3,817 mm	3,817	mm
51,5	9,41	3,404 "	3,407	"
70	8,92	3,227 "	3,230	"
75,5	8,78	3,176 "	3,173	"
83,5	8,58	3,104 "	3,101	"
110,0	7,87	2,847 "	2,848	"

Risultati resi dalla formula:

$$a^2 = 3,900 - 0,00957 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 130,3 = 2,654 \text{ mm} \quad N = 13,6$$

$$T = 407^\circ$$

51) *Bromuro di propilene* $C_3H_5Br_2$.Bolle 141,5 — 142 $B_0 = 759,4$ mm.

Volume molecolare = 118,4 (Zander)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10,	10,48	3,792 mm	3,792	mm
63,5	9,08	3,285	3,283	«
71,7	8,86	3,206	3,205	«

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 3,8869 - 0,00950 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 141,5 = 2,543 \text{ mm } N = 10,7$$

$$T = 409$$

52) *Ioduro metilico* CH_3I .

I ioduri alcoolici qui menzionati sono preparati per l'azione dell'iodio e del fosforo amorfo sugli alcool corrispondenti.

Bolle 43,5 — 43,8 $B_0 = 736,5$ mm

Volume molecolare = 68,27 (Pierre)

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032.

a freddo $t = 2,5$

$$h = 4,29 \quad hc = 4,21$$

a caldo

$$h = 3,68 \quad hc = 3,60$$

$$a^2 = 2,532 \quad N = 18,5$$

53) *Ioduro etilico* C_2H_5I .Bolle 72,2 $B_0 = 758,3$.

Volume molecolare :

$$V_4 = 7,7055 \text{ cm}^3$$

$$P = 13,9520 \text{ gr.}$$

$$D_4^{72} = 1,18106$$

$$\frac{M}{D} = 86,12$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,2	8,86	3,205 mm	3,206	mm
39,5	7,93	2,869	2,283	«
68,5	7,11	2,570	2,575	«

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 3,2805 - 0,0103 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 72,3^\circ = 2,539 \text{ mm } N = 14,7$$

$$T = 316^\circ$$

54) *Ioduro propilico* C_3H_7I .

Bolle 102,5 $B_0 = 757$, mm

Volume molecolare = 107,1 (Zander).

t	hc	a^2	a^2	calcolato
14	9,67	3,499 mm	3,499	mm
40	8,92	3,227 "	3,227	"
70	8,06	2,916 "	2,914	"
85,3	7,63	2,760 "	2,754	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 3,645 - 0,01045 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 102^\circ,5 = 2,574 \text{ mm } N = 12$$

$$T = 348^\circ$$

55) *Ioduro isopropilico* C_3H_7I .

Bolle 89 $B_0 = 755,6$.

Volume molecolare 108,3 (Zander)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
7,	9,36	3,386 mm	3,286	mm
49,5	8,13	2,941 "	2,942	"
70,0	7,54	2,728 "	2,727	"
77,0	7,34	2,655 "	2,654	"

Risultati della formola:

$$a^2 = 3,4596 - 0,01045 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 89^\circ = 2,529 \text{ mm } N = 11,7$$

$$T = 331^\circ$$

56) *Ioduro allilico* C_3H_5I .

Bolle a 101,5 — 102 B_0 758,5 mm.

Volume molecolare = 101,0 (Zander)

t	hc	a^2	a^2	calcolato
11,1	10,02	3,625 mm	3,625	mm
43,5	9,03	3,267 "	3,269	"
45,8	8,98	3,249 "	3,249	"
66,5	8,33	3,013 "	3,016	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 3,747 - 0,0110 t$$

che fornisce:

$$a^2 = 102 = 2,625 \quad N = 13,0$$

$$T = 340.$$

57) *Ioduro isobutilico* C_4H_9I .

Bolle 119,5 — 120, $B_0 = 760,7$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,3249$$

$$P = 11,9340$$

$$D_4^{119,5} = 1,4335$$

$$\frac{M}{D} = 128,28$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
6,5	10,28	3,719 mm	3,719	mm
48,5	9,09	3,289 "	3,286	"
70,2	8,47	3,064 "	3,062	"
74,5	8,34	3,018 "	3,017	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 3,786 - 0,01032t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 119,5 = 2,553 \text{ mm} \quad N = 9,9$$

$$T = 366$$

58) *Ioduro isoamilico* $C_5H_{11}I$.

Bolle 148 — 148,5 $B_0 = 755,3$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,7205$$

$$P = 10,1130$$

$$D_4^{148} = 1,3098$$

$$\frac{M}{D} = 151,08$$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
5	11,10	4,016 mm	4,016 mm
39,5	10,06	3,642 "	3,644 "
67,0	9,25	3,346 "	3,350 "
88,5	8,60	3,311 "	3,110 "
113,5	7,86	2,840 "	2,844 "
135,	7,24	2,620 "	2,612 "

Risultati resi dalla formola :

$$a^2 = 4,070 - 0,0108 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 148 = 2,472 \text{ mm.} \quad N = 8,2$$

$$T = 377$$

59) Iodobenzina C_6H_5I .

Depurata da Kahlbaum. Bolle 187.5-188, B_0 754,5.

Questa sostanza come anche alcune poche altre, bollenti ad alta temperatura, non danno a bassa temperatura dei valori per a^2 esprimibili con una retta. L'abbassamento è irregolare ed ha l'aspetto come se una viscosità del liquido ne impedisse i movimenti. A temperatura più elevata poi il valore $\frac{db}{dt}$ diventa costante.

Volume molecolare determinato stabilendo la formola dei volumi coi dati seguenti:

$$D_4^0 = 1,8578 \quad D_4^{11} = 1,8403 \quad D_4^{56,8} = 1,7732 \quad D_4^{79,2} = 1,7374$$

$$D_4^{135,5} = 1,6486$$

espressi dalla formola :

$$V_t = 1 + 0,00081959t + 0,0000004697t^2 + 0,0000000029025t^3$$

colla quale si calcola:

$$D_4^{188} = 1,5612 \quad \frac{M}{D} = 130,55$$

t	hc	a^2	a^2 calcolato
110	9,71	3,513 "	3,513 "
117,5	9,48	3,429 "	3,429 "
134,0	8,99	3,252 "	3,245 "
158,5	8,23	2,977 "	2,970 "

Risultati resi dalla formola :

$$\alpha^2 = 3,625 - 0,0112 \delta \quad (\delta = t - 100)$$

che fornisce :

$$\alpha^2 = a \ 188 = 2,639 \text{ mm} \quad N = 10,1$$

$$T = 424$$

60) *Propilamina normale* $C_3H_7NH_2$.

Le ammoniache sostituite qui citate sono tutte preparate da Kahlbaum e mostravano un punto di ebollizione assai costante. Furono tutte conservate per qualche tempo sopra la potassa fusa e nel momento della distillazione (per quelle che lo comportano) fu aggiunto un pezzetto di sodio metallico nel matraccino a frazionamento.

Bolle 49,3 — 49,8 $B_0 = 755,5$.

Volume molecolare:

	I	II
V_4	= 7,7091 cm^3	7,7000 cm^3
P	= 5,3051 gr.	5,3007 gr.
$D_4^{49.5}$	= 0,6882	0,6884
$\frac{M}{D}$	= 85,61	85,60

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032 (all'ebollizione)
a freddo $t = 11,5$

$$h = 9,34 \quad hc = 9,35$$

a caldo

$$h = 8,18 \quad hc = 8,10$$

$$a = 5,696 \quad N = 33,3$$

61) *Allilamina* $C_3H_5NH_2$.

Bolle 56 — 56,5 $B_0 = 756,2$.

Volume molecolare :

	I	II
V_4	= 7,6844 cm^3	7,6734 cm^3
P	= 5,5796 gr.	5,5709 gr.
D_4^{56}	= 0,7261	0,7260
$\frac{M}{D}$	= 78,38	78,38

Capillarità: Lo stesso tubo e così per quelli che seguono
a freddo $t = 11,0$

$$h = 9,73 \qquad hc = 9,65$$

a caldo

$$h = 8,47 \qquad hc = 8,40$$

$$\alpha^2 = 5,907 \qquad N = 37,7$$

62) *Isobutilamina* $C_4H_9NH_2$.

Bolle 67,7 $B_0 = 755,7$

Volume molecolare :

$$V_4 = 7,7343 \text{ cm}^3$$

$$P = 5,3100 \text{ gr.}$$

$$D_4^{67,7} = 0,6865$$

$$\frac{M}{D} = 106,16$$

Capillarità

a freddo $t = 12,3$

$$h = 9,15 \qquad hc = 9,06$$

a caldo

$$h = 7,49 \qquad hc = 7,42$$

$$\alpha^2 = 5,218 \text{ mm} \qquad N = 24,6$$

63) *Amilamina* $C_5H_{11}NH_2$.

Bolle 94,8 — 95° $B_0 = 754,2$.

Volume molecolare :

$$V_4 = 7,7070 \text{ cm}^3$$

$$P = 5,2790 \text{ gr.}$$

$$D_1^{95} = 0,6848$$

$$\frac{M}{D} = 126,84$$

Capillarità :

a freddo $t = 11,6$

$$h = 9,30 \qquad hc = 9,20$$

a caldo

$$h = 7,10 \qquad hc = 7,02$$

$$\alpha^2 = 4,936 \text{ mm} \qquad N = 19,4$$

64) *Dietilamina* $C_4H_{10}NH$.

Dalla nitrosodietilanilina. Bolle 55,5 — 56 $B_0 = 757,8$.

Volume molecolare:

	I	II	III con prodotto diverso
V_4	= 7,7170 cm ³	7,7170 cm ³	7,7043 cm ³
P	= 5,1585 gr.	5,1597 gr.	5,1500 gr.
D_4^{56}	= 0,6684	0,6686	0,6684
$\frac{M}{D}$	= 109,05	109,02	109,05

Capillarità

a freddo $t = 10,2$

$$h = 8,70 \quad hc = 8,63$$

a caldo

$$h = 7,17 \quad hc = 7,09$$

$$a^2 = 4,986 \text{ mm} \quad N = 22,9$$

65) *Trietilamina* (C₂H₅)₃N.

Bolle 88,8 89 $B_0 = 758,3$.

Volume molecolare:

	I	II
V_4	= 7,7381 cm ³	7,6451 cm ³
P	= 5,1230 gr.	5,0625 gr.
D_4^{89}	= 0,6620	0,6622
$\frac{M}{D}$	= 153,82	153,67

Capillarità

a freddo $t = 10,7$

$$h = 8,62 \quad hc = 8,53$$

a caldo

$$h = 6,05 \quad hc = 5,98$$

$$a^2 = 4,205 \text{ mm} \quad N = 13,7$$

66) *Piridina* C₅H₅N

Bolle 116 — 116,2 $B_0 = 759,5$.

Volume molecolare

	I	II
V_4	= 7,6705 cm ³	7,6512 cm ³
P	= 6,7700 gr.	6,7506 gr.
D_4^{115}	= 0,8826	0,8823
$\frac{M}{D}$	= 89,34	89,38

Capillarità

a freddo $t = 10,0$

$$h = 11,20 \quad hc = 11,12$$

a caldo

$$h = 7,96 \quad hc = 7,89$$

$$a^2 = 5,549 \text{ mm} \quad N = 31,1$$

67) *Piperilina* $C_5H_{11}N$.

Bolle 104,5 – 105 $B_0 = 755,7$. Si unisce con grande rapidità coll'anidride carbonica dell'aria.

Volume molecolare

	I	II	III con altro campione 3 mesi più tardi
V_4	$= 7,7200 \text{ cm}_3$	$7,6730 \text{ cm}_3$	$7,6936 \text{ cm}_3$
P	$= 6,0230 \text{ gr.}$	$5,9980 \text{ gr.}$	$6,0126 \text{ gr.}$
D_4^{105}	$= 0,7801$	$0,7794$	$0,7810$
$\frac{M}{D}$	$= 108,76$	$108,90$	$108,64$

Capillarità: col tubo chiuso a costante 0,36181.

t	hc	a^2	a^2	calcolato
10,8	20,35	7,363 mm	7,363	mm
65,8	17,01	6,155	6,154	"
73,5	16,54	5,948	5,985	"
82,5	15,98	5,782	5,786	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 7,600 - 0,02199 t$$

che forniscono:

$$a^2 \text{ a } 105^\circ = 5,293 \text{ mm} \quad N = 24,4$$

68) *Anilina* $C_6H_5NH_2$.Bolle 183,1 B_0 758,2

Volume molecolare :

V_4	$= 7,7120$	$7,6972$
P	$= 6,7480$	$6,7367$ Koppe trova 106,00
D_4^{183}	$= 0,8750$	$0,8752$ Thorpe trova 106,37
$\frac{M}{D}$	$= 106,08$	$106,05$

Capillarità: Tubo chiuso a costante 0,36181

t	hc	a^2	a^2	calcolato
6,5	26,30	9,58	mm 9,63	mm
44,5	23,89	8,644	« 8,64	«
64,5	22,60	8,177	« 8,173	«
85,2	21,20	7,670	« 7,692	«
90,5	20,97	7,569	« 7,568	«
101	20,25	7,327	« 7,322	«
115	19,30	6,983	« 6,994	«

Risultati resi dalla formula:

$$a^2 = 9,6835 - 0,02338 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 183 = 5,405 \text{ mm } N = 25,5$$

$$T = 414.$$

69) *Chinolina* C_9H_7N .

Ottenuta per sintesi. Bolle 234 — 234,5 $B_0 = 758,6$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,7179$$

$$P = 7,1090$$

$$D_4^{234} = 0,9211$$

$$\frac{M}{D} = 139,75$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
8,1	24,01	8,687	mm 8,687	mm
48,5	22,10	7,996	« 7,999	«
74,5	20,91	7,565	« 7,557	«
82,5	20,51	7,420	« 7,420	«
134,5	18,07	6,536	« 6,536	«

Risultati resi dalla formula:

$$a^2 = 8,8248 - 0,01702 t.$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 234,5 = 4,833 \text{ mm } N = 17,2$$

$$T = 318.$$

70.) *Nitrometane* CH_3NO_2 .

Ottenuto per l'azione del nitrito potassico sul monoclороacetato potassico. Bolle 101 — 101,5 $B_0 = 764,7$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,7143 \text{ cm}^3 \quad 7,6932 \text{ cm}^3$$

$$P = 7,8975 \text{ gr.} \quad 7,8740 \text{ gr.}$$

$$D_4^{101} = 1,0237 \quad 1,0235$$

$$\frac{M}{D} = 59,49 \quad 59,50$$

Capillarità fatta con due metodi.

1) tubo a costante 0,7032 all'ebollizione
a freddo $t = 8$

$$h = 9,77 \quad hc = 9,70$$

a caldo:

$$h = 7,25 \quad hc = 7,19$$

$$a^2 = 5,056 \quad N = 42,5$$

2) per interpolazione. Tubo chiuso a costante 0,36181

t	hc	a^2	a^2	calcolato
11,6	18,93	6,85 mm	6,85	mm
46,5	17,02	6,16 "	6,16	"
61,5	16,23	5,87 "	5,87	"
86,4	14,83	5,37 "	5,38	"

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 7,076 - 0,0196 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 101,5 = 5,087 \text{ mm} \quad N = 42,7$$

$$T = 361$$

71) Nitroetane $C_2H_5NO_2$.Di Kahlbaum. Bolle 114 — 114,8 $B_0 = 760,7$.

Volume molecolare.

$$V_4 = 7,6895 \text{ cm}^3 \quad 7,7221 \text{ cm}_3$$

$$P = 7,1750 \text{ gr.} \quad 7,1932 \text{ gr.}$$

$$D_4^{114,5} = 0,9330 \quad 0,9328$$

$$\frac{M}{D} = 80,24 \quad 80,26$$

Capillarità. Tubo aperto a costante 0,7032

a freddo $t = 8,5$

$$h = 9,07 \quad hc = 9,00$$

a caldo

$$h = 6,57 \quad hc = 6,51$$

$$a^2 = 4,578 \text{ mm} \quad N = 28,5$$

72) *Nitrobenzina* $C_6H_5NO_2$.Bolle 208° $B_0 = 753,5$

Volume molecolare: 125,7 (Kopp)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
40	20,06	7,258 mm	7,256 mm
48,5	19,65	7,109 "	7,109 "
70,5	18,60	6,729 "	6,729 "
74,0	18,43	6,668 "	6,668 "
98,5	17,24	6,237 "	6,244 "
116,4	16,40	5,934 "	5,935 "
128,0	15,84	5,731 "	5,734 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 7,258^\circ - 0,0173\delta \quad (\delta = t - 40)$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 208^\circ = 4,350 \text{ mm} \quad N = 17,3$$

$$T = 419.$$

73) *Cloropirina* CCl_3NO_2 .Bolle $112 = 112,5$ $B_0 = 763,5$

Volume molecolare = 110,49 (Thorpe)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,3	11,47	4,150 mm	4,150 mm
47,5	10,11	3,658 "	3,660 "
67,7	9,42	3,408 "	3,402 "
76,0	9,14	3,300 "	3,297 "
93,5	8,48	3,069 "	3,071 "

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 4,268 - 0,0128 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 112 = 2,828 \text{ mm} \quad N = 12,7$$

$$T = 333$$

74) *Nitrato etilico* $C_2H_5NO_3$.Bolle $86,5 - 87$ $B_0 = 758,4$

Volume molecolare: 91,97 (Kopp)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
12,5	15,31	5,539 mm	5,539 mm
46,5	13,78	4,986 "	4,980 "
65,5	12,90	4,667 "	4,674 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 5,730 - 0,01613 \, t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 87 = 4,330 \text{ mm} \quad N = 23,5$$

$$T = 355.$$

75) *Nitrato isoamilico* $C_5H_{11}NO_3$.

Bolle 147,2 — 147,4 B_0 757,8

Volume molecolare:

$$V_4 = 8,2964$$

$$P = 7,2162$$

$$D_4^{147} = 0,8698$$

$$\frac{M}{D} = 152,59$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
9,9	15,96	5,774 mm	5,774	mm
48,5	14,28	5,167 "	5,166	"
69,2	13,37	4,837 "	4,840	"
80,7	12,87	4,656 "	4,659	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 5,9304 - 0,01575 \, t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 147,2 = 3,612 \text{ mm} \quad N = 11,8$$

$$T = 376.$$

76) *Acetonitrile* CH_3CN .

Tutti i cianuri e solfo-cianuri qui citati sono preparati da Kahlbaum. Alcuni di essi contenevano come impurità piccole tracce di isocianuri che furono tolti agitando il prodotto con acido cloridrico diluito. Bolle 81,2 — 81,4°, B_0 = 757,3

Volume molecolare:

	I	II
V_4	= 7,6798 cm ³	7,6906 cm ³
P	= 5,4970 gr.	5,5011 gr.
$D_4^{82,2}$	= 0,7157	0,7153
$\frac{M}{D}$	= 57,21	57,25

Capillarità. Tubo aperto a costante 0,7032

a freddo $t = 7,4$

$$h = 11,20 \quad hc = 11,11$$

a caldo

$$h = 8,67 \quad hc = 8,60$$

$$a^2 = 6,047 \text{ mm} \quad N = 52,8$$

77) *Propionitrile* C_2H_5CN .

Bolle 97 — 97,2°, $B_0 = 757,1$.

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,7511$$

$$P = 5,4380 \text{ Thorpe trova } 78,35$$

$$D_4^{97} = 0,7015$$

$$\frac{M}{D} = 78,28$$

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032

a freddo $t = 12$

$$h = 10,90 \quad hc = 10,81$$

a caldo

$$h = 7,83 \quad hc = 7,75$$

$$a^2 = 5,453 \quad N = 34,8$$

78) *Isobutilcianuro* C_4H_9CN .

Bolle 129,3 — 129,5° $B_0 = 764,3$

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,6926 \text{ cm}^3$$

$$P = 5,3245 \text{ gr.}$$

$$D_4^{129,3} = 0,6921$$

$$\frac{M}{D} = 119,70$$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
6,0	19,42	7,026 mm	7,028	mm
33,0	18,15	6,567 "	6,56	"
54,5	17,11	6,190 "	6,189	"
82,5	15,82	5,726 "	5,710	"

Risultati resi dalla formula :

$$a^2 = 7,131 - 0,0173 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 129,3 = 4,900 \text{ mm} \quad N = 20,4$$

$$T = 412.$$

79) *Capronitrile* $C_5H_{11}CN$.Bolle 154 $B_0 = 762,1$ $V_4 = 7,6692$ $P = 5,2618$ $D_4^{154} = 0,6861$ $\frac{M}{D} = 144,10$

t	hc	a^2	a^2	calcolato
8,7	19,19	6,94 mm	6,94	mm
37,5	17,93	6,48 "	6,48	"
58,0	17,04	6,16 "	6,16	"
80,2	16,00	5,79 "	5,81	"
113,5	14,66	5,30 "	5,287	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 7,080 - 0,0158 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 154 = 4,647 \text{ mm } N = 16,4$$

$$T = 448$$

80) *Benzonitrile* C_6H_5CN .Bolle 190 — 190,5 $B_0 = 759,4$

Volume molecolare: 121,6 (Kopp).

t	hc	a^2	a^2	calcolato
4,5	22,85	8,267 mm	8,266	mm
42	21,05	7,616 "	7,610	"
65	19,93	7,210 "	7,201	"
83,8	18,98	6,867 "	6,870	"
115	17,47	6,320 "	6,321	"
126,5	16,94	6,129 "	6,119	"

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 8,345 - 0,0176 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 190 = 5,000 \text{ mm } N = 20,6$$

$$T = 474.$$

81) *Solfuro di carbonio* CS_2 .Bolle 46,5 $B_0 = 766,5$

Volume molecolare

V_4	= 7,6789 cm ³	7,6778 cm ³	
P	= 9,3943 gr.	9,3936 gr.	Thorpe trova 62,11.
D_4^{47}	= 1,2233	1,2234	
$\frac{M}{D}$	= 62,06	62,06	

Capillarità: Tubo aperto a costante 0,7032

a freddo $t = 12,5$.

$$h = 7,85 \quad hc = 7,7$$

a caldo

$$h = 6,82 \quad hc = 6,75$$

$$a^2 = 4,747 \text{ mm} \quad N = 38,3$$

$$\frac{dh}{dt} = 0,0211 \quad T = 271,5$$

Mentre trovarono: Sajotschenvsky $T = 271,8$

Cagniard de la Tour $T = 275,0$

82) *Osio di senape allilsolfocarbimide* C_3H_5NS .

Bolle 151,3 $B_0 = 764,2$

Volume molecolare:

	I	II	
V_4	= 7,7359 cm ³	7,6965 cm ³	
P	= 6,7605 gr.	6,7279 gr.	
D_4^{151}	= 0,8739	0,8741	Kopp trova 113,15
$\frac{M}{D}$	= 113,13	113,11	

Capillarità

t	hc	a^2	a^2	calcolato
11,5	19,65	7,109 mm	7,109	mm
33,7	18,66	6,751 "	6,741	"
43,0	18,18	6,578 "	6,580	"
45,5	18,09	6,545 "	6,545	"
72,5	16,84	6,093 "	6,097	"
90,	16,05	5,807 "	5,806	"
117,5	14,77	5,343 "	5,350	"

Risultati resi dalla formola,

$$a^2 = 7,300 - 0,0166 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 151 = 4,793 \quad N = 21,1$$

$$T = 439$$

83) *Fenilsolfocarbimide* C_6H_5NCS

Bolle 219,8 $B_0 = 748,8$

Volume molecolare:

$$V_4 = 7,6717 \text{ cm}^3$$

$$P = 7,2100 \text{ gr.}$$

$$D_4^{219} = 0,9398$$

$$M = 143,40$$

Capillarità:

t	hc	a^2	a^2 calcolato
63,	18,94	6,853 mm	6,851 mm
73,2	18,50	6,693 "	6,688 "
83,5	18,03	6,523 "	6,523 "
113,5	16,75	6,060 "	6,049 "
120,0	16,43	5,944 "	5,939 "

Valori resi dalla formola:

$$a^2 = 7,059 - 0,0160 \delta \quad \delta = t - 50^\circ$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 219,8 = 4,339 \text{ mm} \quad N = 15,1$$

$$T = 491.$$

84) *Solfocianato metilico* $CNSCH_3$.

Bolle 132,5 — 133 $B_0 = 760,5$

Volume molecolare: 78,90 (Pierre)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,2	20,55	7,435 mm	7,435 mm
48,5	18,53	6,704 "	6,704 "
60,	17,95	6,495 "	6,490 "
73,5	17,23	6,234 "	6,239 "

Risultati resi dalla formola

$$a^2 = 7,606 - 0,0186 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 133 = 5,132 \text{ mm} \quad N = 32,5$$

$$T = 408.$$

85) *Solfocianato etilico* CNSC_2H_5 .Bolle 143,5 = 144 $B_0 = 758,4$

Volume molecolare: 100,07 (Buff)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
12,1	19,42	7,026 mm	7,026 mm
48,3	17,78	6,433	6,412
60,5	17,15	6,205	6,203
67,0	16,88	6,089	6,092
76,0	16,41	5,937	5,939
93,5	15,61	5,648	5,642

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 7,232 - 0,0470 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 143,5 - 4,792 \text{ mm} \quad N = 24^\circ$$

$$T = 425.$$

86) *Solfuro etilico* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ Bolle 91 — 91,5 $B_0 = 757,7$

Volume molecolare: 121,82 (Pierre).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,8	17,78	6,433 mm	6,432 mm
59,0	14,81	5,358	5,355
66,5	14,36	5,195	5,191
84,5	13,26	4,798	4,797

Risultati espressi dalla formola:

$$a^2 = 6,647 - 0,0219 t$$

che fornisce:

$$a^2 \text{ a } 91,5 - 4,644 \quad N = 19^\circ$$

$$T = 303$$

87) *Tricloruro di fosforo* PCl_3 .

Ottenuto trattando con fosforo bianco il tricloruro del commercio e dopo frazionando per due volte.

Passò quasi tutta la massa tra $75,4^\circ$ e $75,6^\circ$ $B_0 = 757,4$.

Volume molecolare: 93,34 (Thorpe)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
10,5	10,80	3,907 mm	3,907 mm.
48,0	9,42	3,408	3,393
70,0	8,59	3,107	3,090

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 4,050 - 0,0137 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 75,4 = 3,017 \quad N = 16,1$$

$$T = 295^\circ$$

88) *Ossicloruro di fosforo* POCl_3 .

Bolle 107,5 — 108 $B_0 = 758,2$.

Volume molecolare: 101,37 (Thorpe).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
8	11,18	4,045 mm	4,045 mm
47,6	9,98	3,610 "	3,610 "
48,4	9,96	3,603 "	3,601 "
74,5	9,12	3,300 "	3,314 "
81,8	8,92	3,227 "	3,233 "
85,0	8,84	3,198 "	3,198 "

Risultati espressi dalla formola :

$$a^2 = 4,133 - 0,0110 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 107,5 = 2,951 \text{ mm} \quad N = 14,5$$

$$T = 375.$$

89) *Ossietilcloruro fosforoso* $\text{P}^{\text{OC}_2\text{H}_5}\text{Cl}_2$.

Ottenuto facendo gocciolare lentamente l'alcool assolutissimo nel tricloruro fosforoso tenuto freddo (quantità equimolecolare), rettificando il prodotto più volte. A ogni distillazione si decompone un poco depositando del fosforo rosso.

Bolle 116,5 -- 117 $B_0 = 758,6$

Volume molecolare = 128,60 (Thorpe)

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,1	12,79	4,627 mm	4,627 mm
46,7	11,38	4,116 "	4,118 "
51,3	11,21	4,056 "	4,055 "
60,0	10,88	3,936 "	3,937 "
72,5	10,41	3,766 "	3,767 "

Risultati resi dalla formola:

$$a^2 = 4,751 - 0,01357 t$$

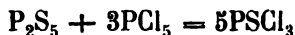
che fornisce :

$$a^2 \text{ a } 116,5 = 3,170 \text{ mm} \quad N = 12,4$$

$$T = 350.$$

90) *Solfocloruro di fosforo* PCl_3S .

Ottenuto per l'azione del pentasolfuro di fosforo sopra il pentacloruro secondo l'equazione:



Rendita molto soddisfacente di prodotto subito puro. Lavato con acqua e seccato col cloruro di calcio, bolle costante a $124,5 - 125^\circ$ $B_0 = 754,6$.

Volume molecolare = 116,11 (Thorpe).

t	hc	a^2	a^2 calcolato
9,0	12,00	4,341 mm.	4,341 mm
45,7	10,77	3,896 "	3,901 "
61,7	10,26	3,712 "	3,710 "
65,8	10,17	3,661 "	3,660 "
72,0	9,91	3,585 "	3,586 "

Risultati resi dalla formola :

$$a^2 = 4,4496 - 0,01199 t$$

che fornisce

$$a^2 \text{ a } 125^\circ = 2,952 \quad N = 12,7$$

$$T = 371.$$

Sarà superfluo discutere qui estesamente l'influenza che su questi risultati possono esercitare le inevitabili cause d'errore. Sebbene i metodi e gli istrumenti siano diversi, e per quanto credo, più esatti di quelli impiegati l'anno passato, ciò non ostante crede che si possa accettare all'incirca come errori massimi probabili, quelli ammessi nell'ultima memoria, nella quale, facendo la peggiore ipotesi, il cumolo degli errori sulla costante N risultò di 0,45 unità.

Come già dissi lo scopo principale della presente memoria è quello di determinare gli equivalenti capillari (in H) di una serie di corpi semplici, e di indagare se questi equivalenti siano invariabili per ogni elemento o se siano suscettibili di variazioni corrispondenti a variazioni della funzione chimica degli elementi nell'interno delle molecole:

Mediante le due equivalenze :

$$C = 2H$$

$$O = 3H$$

ottenute confrontando le formole di sostanze fornenti valori di N

uguali o almeno vicinissimi, abbiamo a suo tempo potuto stabilire una unica curva, che esprimeva con esattezza i risultati di quasi tutte le mie numerose osservazioni di allora

Ora, dopo avere studiato un nuovo materiale sperimentale assai più numeroso che non fosse il primo, posso aggiungere che questa curva esprime con la stessa esattezza anche tutti i nuovi risultati sperimentali, dimodochè io credo che la si possa considerare come l'espressione generale di una legge, che regola la dipendenza dei fenomeni di capillarità dalla natura e dalla costituzione delle sostanze.

Per trovare il numero di atomi d'idrogeno equivalenti (relativamente alla costante N) ad un atomo di un dato elemento io ho da prima seguito il metodo dei confronti, impiegato anche l'anno passato per scoprire le prime equivalenze di capillarità; ma essendo questo modo di procedere assai lungo e prolisso, tanto che mi sembra poco conveniente per una memoria che pure dovrebbe restringersi in limiti possibilmente ristretti, noi seguiremo qui il metodo inverso per determinare i diversi equivalenti capillari.

Sia per esempio da determinarsi l'equivalente del iodio mentre conosciamo quello del carbonio?

Mediante il valore di N, fornito per esempio dal ioduro di etile C_2H_5I , rileviamo dalla curva il numero di H corrispondente, sottraendo da questo l'equivalente del C_2H_5 espresso in H. La differenza sarà l'equivalente (in H) dell'atomo di iodio.

Per riprova poi si eseguisce la stessa operazione con un numero possibilmente grande di composti contenenti il iodio. Riguardo alla curva generale ho da aggiungere ancora poche parole. Feci osservare nella prima memoria su questo argomento come per l'ultimo tratto della curva da H_{15} fino a H_9 , io non avessi allora che sole due osservazioni dirette e che perciò non era possibile che entro questi limiti la curva fosse tracciata esattamente. Difatti nel calcolo di essa io esclusi questa porzione e stabilii l'equazione:

$$N = \frac{e^{6,48293} - 0,016763 H}{H}$$

solo per il rimanente. Ora mediante il nuovo materiale sperimentale ho potuto tracciare con più precisione quest'ultimo tratto, il quale, come del resto era da aspettarsi, è anch'esso benissimo reso dalla formola generale soprascritta.

Per agevolarne la lettura, unisco a questa memoria un qua-

dro, che per tutti i singoli valori di H fornisce i corrispondenti valori di N, dedotti dalla formola generale.

Anzitutto per riconfermare nuovamente le equivalenze fondamentali:

$$C = 2H$$

$$O = 3H$$

del resto già confermate a sufficienza da tutto il primo materiale sperimentale, citerò alcuni nuovi esempi.

Terpene di limone $C_{10}H_{16}$

$$\text{fornì } N = 10,1 \text{ sulla curva corrispondente a } 36 H$$

$$\text{e coll'equazione calcolata: } C_{10}H_{16} = 20 + 16 = 36 H$$

Anidride acetica $C_4H_6O_3$

$$\text{fornì } N = 19,1 \text{ corrispondente a } 23 H$$

$$\text{mentre si calcola: } C_4H_6O_3 = 8 + 6 + 9 = 23 H$$

Etere metilamilico $C_6H_{14}O$

$$\text{fornì } N = 13,8 \text{ corrispondente a } 29 H$$

$$C_6H_{14}O = 12 + 14 + 3 = 29 H$$

Ossalato etilico $C_6H_{10}O_4$

$$\text{fornì } N = 10,7 \text{ corrispondente a } 34 H$$

$$C_6H_{10}O_4 = 12 + 10 + 12 = 34 H$$

Benzoato metilico $C_8H_8O_2$

$$\text{fornì } N = 13,1 \text{ corrispondente a } 30 H$$

$$C_8H_8O_2 = 16 + 8 + 6 = 30 H$$

Benzoato etilico $C_9H_{10}O_2$

$$\text{fornì } N = 10,6 \text{ corrispondente a } 34 H$$

$$C_9H_{10}O_2 = 18 + 10 + 6 = 34 H$$

Etere acetacetico $C_6H_{10}O_3$

$$\text{fornì } N = 12,8 \text{ corrispondente a } 31 H$$

$$C_6H_{10}O_3 = 12 + 10 + 9 = 31 H$$

Fenetol $C_8H_{10}O$

$$\text{fornì } N = 13,8 \text{ corrispondente a } 29 H$$

$$C_8H_{10}O = 16 + 10 + 3 = 29 H$$

Aldeide valerica $C_5H_{10}O$

$$\text{fornì } N = 19,3 \text{ corrispondente a } 23 H$$

$$C_5H_{10}O = 10 + 10 + 3 = 23 H$$

Aldeide cuminica $C_{10}H_{12}O$

$$\text{fornì } N = 10,2 \text{ corrispondente a } 35 H$$

$$C_{10}H_{12}O = 20 + 12 + 3 = 35 H$$

Acetone metilpseudobutilico $C_6H_{12}O$

$$\text{fornì } N = 15,4 \text{ corrispondente a } 27 H$$

$$C_6H_{12}O = 12 + 12 + 3 = 27 H$$

Aggiungendo questi esempi a quelli riportati nella prima memoria, abbiamo più di 70 sostanze diversissime, nelle quali le equivalenze sopra dette si verificano perfettamente. Si potrebbe da questo essere indotti a credere ch'esse siano realmente generali e non subiscano mai delle modificazioni; ma pure non è così.

Esistono delle serie omologhe intere e certe classi di corpi a costituzione analoga e caratteristica, nelle quali l'equivalente del carbonio è = $3H$ oppure perfino H semplicemente, come d'altra parte esiste anche una certa forma di concatenazione dell'ossigeno, nella quale il suo equivalente è = zero H . Ossia quell'ossigeno speciale non ha alcuna influenza sul valore della costante capillare N . Occupiamoci del carbonio, che di tutti gli elementi fornisce i risultati più complessi e più difficili ad interpretarsi.

Finora abbiamo visto che: .

negli idrocarburi di tutti tipi

- » alcoli primari e secondari
- » eteri semplici e misti
- » esteri degli acidi della serie grassa ed aromatica monobasici e bibasici coi più svariati gruppi alcoolici
- » eteri a tipo speciale come l'acetale ed il fenetol
- » aldeidi della serie grassa ed aromatica
- » acetoni semplici e misti

è sempre $C = 2H$ e $O = 3H$.

Consideriamo ora gli acidi liberi della serie grassa :

Acido acetico $C_2H_4O_2$

fornì $N = 30,6$ corrispondente a	16 H
ma $C_2H_4O_2 = 4 + 4 + 6 =$	14 H

Differenza 2 H in meno

In questo caso dunque, impiegando le solite equivalenze capillari, non giungiamo allo stesso numero di H che secondo la formula generale corrisponde al valore di N trovato sperimentalmente, ma ad un numero assai minore.

Acido propionico $C_3H_6O_2$

fornì $N = 21,7$ corrispondente a	21 H
mentre $C_3H_6O_2 = 6 + 6 + 6 =$	18 H

Differenza 3 H

Acido butirrico $C_4H_8O_2$

forml N = 16,4 corrispondente a 26 H

mentre $C_4H_8O_2 = 8 + 8 + 6 = 22 H$

Differenza 4 H

Acido isobutirrico $C_4H_8O_2$

forml N = 15,9 corrispondente a 26 H

mentre $C_4H_8O_2 = 8 + 8 + 6 = 22 H$

Differenza 4 H

Acido valerico $C_5H_{10}O_2$

forml N = 12,6 corrispondente a 31 H

mentre $C_5H_{10}O_2 = 10 + 10 + 6 = 26 H$

Differenza 5 H

Troviamo dunque impiegando la solita equivalenza

C = 2H per $C_2H_4O_2$	2H in meno
» $C_3H_6O_2$	3H »
» $C_4H_8O_2$	4H »
» $C_4H_8O_2$	4H »
» $C_5H_{10}O_2$	5H »

Ossia: l'equivalenza $C = 2H$ ci dà regolarmente tanti atomi d'idrogeno di meno *quanti sono gli atomi di carbonio dell'acido*. Pare perciò fuori dubbio che, nella serie omologa degli acidi liberi, sia valevole l'equivalenza

$$C = 3H.$$

Esiste ancora un'altra serie di composti, nei quali l'equivalente capillare del carbonio è diverso da quello comune e sebbene le odierne teorie chimiche lascino intravedere l'analogia di costituzione di questi corpi, apparentemente diversissimi, non bastano però per indicare a priori quando una sostanza appartiene a questa serie speciale e quando no.

Abbiamo già visto nella prima memoria ed anche nella presente che gli eteri metilici degli acidi organici fin qui studiati e similmente certi eteri composti, come l'etere metilamilico, ed il fenetol, soddisfanno benissimo all'uguaglianza

$$C = 2H$$

Ma esistono certi atomi di carbonio liberi, non concatenati direttamente con altri e in solo contatto con ossigeno, i quali posseggono una influenza minore sulle costanti capillari che non 2 atomi d'idrogeno. Essendo assai difficile il definire a parole la natura di questi atomi di carbonio, darò qui degli esempi sottolineando sempre l'atomo di carbonio che pare che varia di equivalente:

Acido formico HCOOH

Formiato metilico HCOOCH_3

Dimetilacetal $\text{CH}_3 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$

Anisol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$

Cresol metilato $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_3$

Dimetilresorcina $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$

Studiamone i risultati sperimentali supponendo valide le solite equivalenze capillari :

Acido formico CO_2H_2

fornì N = 64,3 corrispondente a 9 H

mentre $\text{CO}_2\text{H}_2 = 2 + 6 + 2 = 10 \text{ H}$

Differenza 1 H in più

Formiato metilico $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

fornì N = 39,6 corrispondente a 13 H

mentre $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 4 + 4 + 6 = 14 \text{ H}$

Differenza 1 H in più

Dimetilacetal $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

fornì N = 19,4 corrispondente a 23 H

mentre $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 = 8 + 10 + 6 = 24 \text{ H}$

Differenza 1 H in più

Paracresolato metilico $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$

fornì N = 14,5 corrispondente a 28 H

mentre $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = 16 + 10 + 3 = 29 \text{ H}$

Differenza 1 H in più

Anisol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

fornì N = 18,8 corrispondente a 24 H

mentre $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = 14 + 8 + 3 = 25 \text{ H}$

Differenza 1 H in più

Dimetilresorcina $C_8H_{10}O_2$

formi N = 13,0 corrispondente a	30 H
---------------------------------	------

mentre $C_8H_{10}O_2 = 16 + 10 + 6 =$	32 H
---------------------------------------	------

Differenza 2 H in più

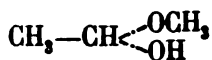
Si vede che quanto sono gli atomi di carbonio in condizioni simili e sottolineati, tanti sono gli atomi d'idrogeno in troppo, forniti dalla solita equivalenza $C = 2H$. Pare dunque che in questi casi singolari di atomi di carbonio isolati, non concatenati con altri ed in contatto con ossigeno, si abbia l'equivalenza $C = H$.

Bisogna però per giustificare quanto dico ch'io aggiunga alcune parole. Il formiato metilico ed il dimetilacetal contengono apparentemente ognuno due atomi di carbonio in condizioni simmetriche ed uguali, mentre non ne ho sottolineato che uno, ed anche lo sperimento non ci dà che la differenza di un solo atomo d'idrogeno per ognuna delle due sostanze.

Per il formiato metilico faccio ricordare che il carbonio del metile non può appartenere a quella forma speciale di carbonii, perchè in tutti gli eteri metilici di tutti gli acidi, che pure seguono benissimo le solite equivalenze, esso è in identiche condizioni come qui senza mostrare alcuna anomalia.

Quello che c'è di caratteristico nella molecola del formiato metilico è il carbonio isolato dall'acido formico, che, come abbiamo visto, mostra la sua natura speciale anche nell'acido libero.

In quanto poi al dimetilacetal non mi pare che i due gruppi (OCH_3) debbano necessariamente considerarsi come identici. Si può immaginare il dimetilacetal come l'etere metilico del prodotto di addizione dell'alcool metilico coll'aldeide:



Uno dei due metili sarebbe così in contatto coll'ossigeno proveniente dall'aldeide, l'altro coll'ossigeno alcoolico. Non mi pare impossibile che questa diversa provenienza degli atomi d'ossigeno possa provocare la differenza nei valori capillari dei due metili. Quale sia la causa di questa anomalia relativamente alle costanti capillari, che in certe circostanze mostrano certi atomi di carbonio isolati, non concatenati con altri della stessa specie, io non lo saprei asserire, nè vorrei fare alcuna ipotesi che, qualunque fosse, sarebbe prematura. L'unica cosa, che si potrebbe asserire

colla probabilità di non errare, è che gli eteri metilici dei fenoli appartengono a quello speciale gruppo di sostanze nelle quali i carboni distaccati dalla catena principale hanno l'equivalente capillare

$$C = H$$

Possiamo dunque concludere :

$C = 2H$ nella quasi totalità dei casi,

$C = 3H$ per gli acidi liberi della serie grassa a più atomi di carbonio.

$C = H$ per il caso de fenati metilici e di certi carboni isolati da altri.

Prima ch' io passi oltre conviene ch' io richiami qui il comportamento speciale, già accennato nella passata memoria, che mostrano le sostanze contenenti delle lacune (così detti legami doppi) e che sono state possibilmente evitate nella presente memoria.

Amilene C_5H_{10} (1 lacuna)

fornì l'anno passato $N = 22$ corrispondente a 21 H
mentre $C_5H_{10} = 10 + 10 =$ 20 H

Differenza 1 H in meno

Diallile C_6H_{10} (2 lacune)

fornì $N = 18,3$ corrispondente a 24 H
mentre $C_6H_{10} = 12 + 10 =$ 22 H

Differenza 2 H in meno

Aggiungo ancora:

Acetato di allile $C_5H_8O_2$ (1 lacuna)

fornì $N = 16,9$ corrispondente a 25 H
mentre $C_5H_8O_2 = 10 + 8 + 6 =$ 24 H

Differenza 1 H in meno

Si vede che riguardo alle equivalenze generali una lacuna può aumentare l'equivalente in H di 1, e due lacune di 2 unità. Ma questo fatto non è generale ed io riguardo l'influenza delle lacune sulle costanti capillari come argomento finora troppo poco elaborato per fare qualunque siasi conclusione

Dell'ossigeno

Dal materiale sperimentale fin qui discusso abbiamo visto che:
negli alcool primari e secondari

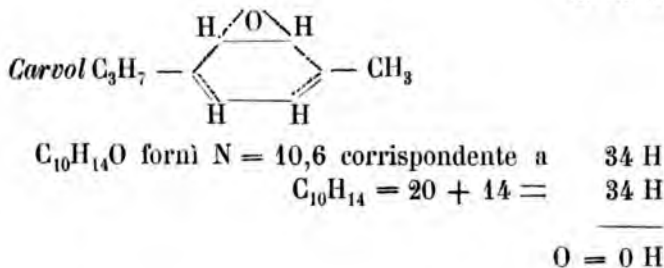
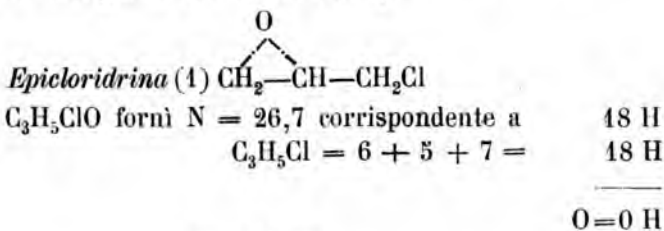
- acidi liberi,
- eteri di acidi mono e bibasici coi più diversi gruppi alcoolici,
- eteri propriamente detti,
- acetoni semplici e misti,
- aldeidi della serie grassa ed aromatica, sempre ed in tutte le condizioni

$$O = 3H$$

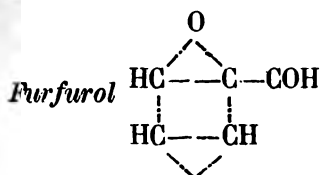
Non vi è che una sola e specialissima forma di concatenazione dell'ossigeno nella quale il suo valore o equivalente capillare è un altro:

Quando un atomo di ossigeno è contemporaneamente legato a due atomi di carbonio, i quali alla loro volta sono legati tra loro (ossigeno a cavallo) l'equivalente dell'ossigeno è zero.

Disgraziatamente le sostanze contenenti tali atomi di ossigeno sono rarissime e la loro preparazione tanto difficile, ch'io non ho potuto raccogliere che 3 soli esempi.



(1) Sappiamo dalla prima memoria che $Cl = 7H$.



$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \text{ fornì } N = 27,2 & \text{corrispondente a} & 18 \text{ H} \\
 \text{C}_5\text{H}_4\text{O} = 10 + 4 - 3 = & & 17 \text{ H} \\
 \hline
 & & \text{O} = 1 \text{ H}
 \end{array}$$

È vero che in quest'ultimo caso abbiamo $\text{O} = \text{H}$, ma bisogna ricordarsi che nel furfurol esiste ancora una lacuna, la quale come ora si è detto, può aumentare l'equivalente in H di una sostanza di una unità, come qui difatti avviene.

Non so se con questi pochi esempi si voglia considerare come stabilita l'equivalenza

$$\text{O} = \text{zero H}$$

per i cosiddetti atomi di ossigeno a cavallo, ma certo è che qui abbiamo la prima proprietà caratteristica di simili atomi d'ossigeno.

Del cloro

Nella precedente memoria si era giunti alla conclusione che nel cloroformio CCl_3H

- tetracloruro di carbonio CCl_4
- cloruro propilico $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$
- cloruro di etilidene $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$

vale l'uguaglianza

$$\text{Cl} = 7\text{H}.$$

Citerò alcuni nuovi esempi per convalidare questo fatto :

Cloruro isobutilico

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \text{ fornì } N = 18,1 & \text{corrispondente a} & 28 \text{ H} \\
 \text{C}_4\text{H}_9 = 8 + 9 = & & 17 \text{ H} \\
 \hline
 & & \text{Cl} = 7 \text{ H}
 \end{array}$$

Cloruro isoamilico

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} \text{ fornì } N = 14,9 & \text{corrispondente a} & 28 \text{ H} \\
 \text{C}_5\text{H}_{11} = 10 + 11 = & & 21 \text{ H} \\
 \hline
 & & \text{Cl} = 7 \text{ H}
 \end{array}$$

Clorobenzina

C_6H_5Cl fornì $N = 18,4$ corrispondente a 24 H

$C_6H_5 = 12 + 5 = 17 H$

Cl = 7 H

Clorotoluene

C_7H_7Cl fornì $N = 14,8$ corrispondente a 28 H

$C_7H_7 = 14 + 7 = 21 H$

Cl = 7 H

Etere monocloraacetico

$C_4H_7ClO_2$ fornì $N = 14,4$ corrispondente a 28 H

$C_4H_7O_2 = 8 + 7 + 6 = 21 H$

Cl = 7 H

Etere dicloracetico

$C_4H_6Cl_2O_2$ fornì $N = 10,9$ corrispondente a 34 H

$C_4H_6O_2 = 8 + 6 + 6 = 20 H$

2Cl = 14 H

Cl = 7 H

Etere tricloraacetico

$C_4H_5Cl_3O_2$ fornì $N = 8,4$ corrispondente a 40 H

$C_4H_5O_2 = 8 + 5 + 6 = 19 H$

3Cl = 21 H

Cl = 7 H

Cloralio

C_2Cl_3OH fornì $N = 14,1$ corrispondente a 29 H

$C_2OH = 4 + 3 + 1 = 8 H$

3Cl = 21 H

Cl = 7 H

Questi 12 esempi basteranno per confermare definitivamente l'equivalenza :

$$Cl = 7H$$

ma nell'introduzione a questa memoria dissi come la differenza tra i valori di N per il cloruro di etilidene e quello di etilene, mi avesse già indotto l'anno passato a credere minore l'equivalente del cloro, quando più atomi di questo sono distribuiti sopra più carboni uniti tra loro.

Farò vedere come questa previsione si è verificata.

L'anno passato trovai :

Cloruro di etilene

$$\begin{array}{rcl} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl, fornì N} & = & 24,6 \text{ corrispondente a } 19 \text{ H} \\ \text{C}_2\text{H}_4 & = & 4 + 4 = 8 \text{ H} \\ & & \hline & & 2\text{Cl} = 11 \text{ H} \\ & & \text{Cl} = 5,5 \text{ H} \end{array}$$

Posso aggiungere ora:

Triclorethane

$$\begin{array}{rcl} \text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl fornì N} & = & 16,8 \text{ corrispondente a } 25 \text{ H} \\ \text{C}_2\text{H}_3 & = & 4 + 3 = 7 \text{ H} \\ & & \hline & & 3\text{Cl} = 18 \text{ H} \\ & & \text{Cl} = 6 \text{ H} \end{array}$$

Bicloruro di propilene

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 \text{ fornì N} & = & 18,0 \text{ corrispondente a } 24 \text{ H} \\ \text{C}_3\text{H}_6 & = & 6 + 6 = 12 \text{ H} \\ & & \hline & & 2\text{Cl} = 12 \text{ H} \\ & & \text{Cl} = 6 \text{ H} \end{array}$$

Percloroetilene

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2\text{Cl}_4 \text{ fornì N} & = & 13,4 \text{ corrispondente a } 30 \text{ H} \\ \text{C}_2 & = & 4 = 4 \text{ H} \\ & & \hline & & 4\text{Cl} = 26 \text{ H} \\ & & \text{Cl} = 6,5 \text{ H} \end{array}$$

Ossia in media per l'atomo di cloro in queste condizioni abbiamo l'equivalenza :

$$\text{Cl} = 6 \text{ H}$$

Bisogna ch' io aggiunga che esiste ancora un' altra posizione speciale per il cloro che gli conferisce l'equivalente :

$$\text{Cl} = 6\text{H}$$

Questo si osserva quando questo elemento si trova in un gruppo laterale a uno principale , ossia in una catena laterale del nucleo benzinico.

Eccone gli esempi :

Cloruro di benzile

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl fornì N} & = & 15,7 \text{ corrispondente a } 27 \text{ H} \\ \text{C}_7\text{H}_7 & = & 14 + 7 = 21 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{Cl} = 6 \text{ H} \end{array}$$

mentre il clorotoluene $C_6H_4ClCH_3$ isomero al cloruro di benzile segue la regola generale $Cl = 7H$.

Cloruro di benzoile

C_6H_5COCl fornì $N = 14,7$ corrispondente a 28 H

$C_7H_5O = 14 + 5 + 3 = 22 H$

$Cl = 6 H$

Cloruro di benzilidene

$C_6H_5CHCl_2$ fornì $N = 12,8$ corrispondente a 31 H

$C_7H_6 = 14 + 6 = 20 H$

$2Cl = 11 H$

$Cl = 5,5 H$

Possiamo dunque concludere:

$Cl = 7 H$. Regola generale

$Cl = 6 H$ quando più atomi di cloro sono distribuiti su vari carbonii, oppure quando il cloro si trova in un gruppo laterale della benzina.

Del Bromo

Bromuro etilico

C_2H_5Br fornì $N = 20,5$ corrispondente a 22 H

$C_2H_5 = 4 + 5 = 9 H$

$Br 13 H$

Bromuro propilico

C_3H_7Br fornì $N = 16,3$ corrispondente a 26 H

$C_3H_7 = 6 + 7 = 13 H$

$Br 13 H$

Bromuro isopropilico

C_3H_7Br fornì $N = 15,8$ corrispondente a 26 H

$C_3H_7 = 9 + 7 = 13 H$

$Br 13 H$

Bromuro allilico

C_3H_5Br fornì $N = 18$ corrispondente a 24 H

$C_3H_5 = 6 + 5 = 11 H$

$Br 13 H$

Bromuro isobutilico

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \text{ fornì } N = 13,1 \text{ corrispondente a} & & 30 \text{ H} \\
 \text{C}_4\text{H}_9 = 8 + 9 = & & 17 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & \text{Br } 13 \text{ H}
 \end{array}$$

Bromuro isoamilico

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br} \text{ fornì } N = 11, \text{ corrispondente a} & & 34 \text{ H} \\
 \text{C}_5\text{H}_{11} = 10 + 11 = & & 21 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & \text{Br } 13 \text{ H}
 \end{array}$$

Bromobenzina

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \text{ fornì } N = 13,4 \text{ corrispondente a} & & 30 \text{ H} \\
 \text{C}_6\text{H}_5 = 12 + 5 = & & 17 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & \text{Br } 13 \text{ H}
 \end{array}$$

Bromotoluene

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_7\text{H}_7\text{Br} \text{ fornì } N = 11,0 \text{ corrispondente a} & & 34 \text{ H} \\
 \text{C}_7\text{H}_7 = 14 + 7 = & & 21 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & \text{Br } 13 \text{ H}
 \end{array}$$

Dopo questo non si potrà dubitare dell' esattezza dell'equivalente

$$\text{Br} = 13 \text{ H}$$

per l'atomo di bromo nelle condizioni qui rappresentate; ma, come per il cloro, così anche per bromo l'equivalente capillare cambia e diminuisce, quando vi siano più atomi distribuiti sopra carboni diversi legati tra loro e, cosa singolare, a questa specie deve annoverarsi anche il bromo libero.

Bromuro di propilene

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 \text{ fornì } N = 10,7 \text{ corrispondente a} & & 34 \text{ H} \\
 \text{C}_3\text{H}_6 = 6 + 6 = & & 12 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & 2\text{Br} = 22 \text{ H} \\
 & & \text{Br} = 11 \text{ H}
 \end{array}$$

Bromuro di etilene

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \text{ fornì } N = 13,6 \text{ corrispondente a} & & 29 \text{ H} \\
 \text{C}_2\text{H}_4 = 4 + 4 = & & 8 \text{ H} \\
 & & \hline
 & & 2\text{Br } 21 \text{ H} \\
 & & \text{Br } 10,5 \text{ H}
 \end{array}$$

Bromo libero

$$\begin{array}{rcl} \text{Br}_2 \text{ fornì } N = 22,3 & \text{corrispondente a} & 21 \text{ H} \\ & & \text{Br} = 10,5 \text{ H} \end{array}$$

La diminuzione dell'equivalente capillare dell'atomo di bromo di questa specie, rispettivamente all'equivalente maggiore ($\text{Br}=13\text{H}$) è circa la stessa come l'analogia diminuzione dell'equivalente del cloro rispettivamente all'equivalente normale 7H .

*Dell'Iodio**Ioduro metilico*

$$\begin{array}{rcl} \text{CH}_3\text{I} \text{ fornì } N = 18,5 & \text{corrispondente a} & 24 \text{ H} \\ & \text{CH}_3 = 2 + 3 = & 5 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro etilico

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \text{ fornì } N = 14,7 & \text{corrispondente a} & 28 \text{ H} \\ & \text{C}_2\text{H}_5 = 4 + 5 = & 9 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro propilico

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_3\text{H}_7\text{I} \text{ fornì } N = 12,0 & \text{corrispondente a} & 32 \text{ H} \\ & \text{C}_3\text{H}_7 = 6 + 7 = & 13 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro isopropilico

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_3\text{H}_7\text{I} \text{ fornì } N = 11,7 & \text{corrispondente a} & 32 \text{ H} \\ & \text{C}_3\text{H}_7 = 6 + 7 = & 13 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro alilico

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_3\text{H}_5\text{I} \text{ fornì } N = 13,0 & \text{corrispondente a} & 30 \text{ H} \\ & \text{C}_3\text{H}_5 = 6 + 5 = & 11 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro isobutilico

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_9\text{I} \text{ fornì } N = 9,9 & \text{corrispondente a} & 36 \text{ H} \\ & \text{C}_4\text{H}_9 = 8 + 9 = & 17 \text{ H} \\ & & \hline & & \text{I} = 19 \text{ H} \end{array}$$

Ioduro isoamilico

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{I} \text{ fornì } N = 8,2 \text{ corrispondente a} & & 40 \text{ H} \\
 \text{C}_5\text{H}_{11} = 10 + 11 = & & 21 \text{ H} \\
 \hline
 & & I = 19 \text{ H}
 \end{array}$$

Iodobenzina.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{I} \text{ fornì } N = 10,2 \text{ corrispondente a} & & 36 \text{ H} \\
 \text{C}_6\text{H}_5 = 12 + 5 = & & 17 \text{ H} \\
 \hline
 & & I = 19 \text{ H}
 \end{array}$$

Con questi risultati credo definitivamente stabilito l'equivalente capillare dell'iodio:

$$I = 19 \text{ H}$$

Dell' azoto

Lo studio di questo elemento è assai meno semplice di quello dei tre antecedenti, giacchè esso forma un considerevole numero di composti svariatissimi per tipo, per costituzione e per proprietà.

Divideremo questo paragrafo come segue:

- 1) Amine primarie, secondarie e terziarie.
- 2) Nitrocomposti ed eteri nitrici.
- 3) Cianuri.

I solfocianuri e gli olii di senape o solfocarbimidi loro isomeri, contenendo l'azoto nella forma cianica, come ciò risulta anche dall'uguaglianza dei loro volumi molecolari (Buff, Berichte di Berlino I, p. 205) mostrano anche lo stesso equivalente capillare per l'azoto come i cianuri semplici.

Queste due classi di composti solforati saranno studiate a proposito dello zolfo.

*I. Ammoniache sostituite**1) Primarie**Propilamina*

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \text{ fornì } N = 33,4 \text{ corrispondente a} & & 15 \text{ H} \\
 \text{C}_3\text{H}_7 = 6 + 9 = & & 15 \text{ H} \\
 \hline
 & & N = 0 \text{ H}
 \end{array}$$

Isabuttilamina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \text{ fornì } N = 24,6 \text{ corrispondente a} & & 19 \text{ H} \\ \text{C}_4\text{H}_{11} = 8 + 11 = & & 19 \text{ H} \\ \hline & & \end{array}$$

$$N = 0 \text{ H}$$

Amilamina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 \text{ fornì } N = 19,4 \text{ corrispondente a} & & 23 \text{ H} \\ \text{C}_5\text{H}_{13} = 10 + 13 = & & 23 \text{ H} \\ \hline & & \end{array}$$

$$N = 0 \text{ H}$$

Allilamina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 \text{ fornì } N = 37,7 \text{ corrispondente a} & & 13,5 \text{ H} \\ \text{C}_3\text{H}_7 = 6 + 7 = & & 13 \text{ H} \\ \hline & & \end{array}$$

$$N = 0,5 \text{ H}$$

Anilina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \text{ fornì } N = 25,5 \text{ corrispondente a} & & 19 \text{ H} \\ \text{C}_6\text{H}_7 = 12 + 7 = & & 19 \text{ H} \\ \hline & & \end{array}$$

$$N = 0 \text{ H}$$

Questi risultati non lasciano dubbio alcuno che nelle basi primarie, l'azoto agisce coll'equivalenza capillare:

$$N = 0 \text{ H}$$

Ossia, l'azoto in esse è senza alcuna influenza sulla costante capillare N al punto di ebollizione.

Se anche l'allilamina, invece di fornire il valore zero, fornisce $0,5\text{H}$, ciò non ci può sorprendere nè fare dubitare dell'esattezza della conclusione tirata, giacchè essa contiene una lacuna nel gruppo allilico e come abbiamo visto, questa può produrre un lieve aumento nell'equivalente in H della molecola intera.

2) *Basi secondarie e terziarie.*

Qui potrebbe facilmente introdursi una incertezza nella discussione dei risultati sperimentali, incertezza derivante dal fatto che non si saprebbe dire se delle basi a nucleo chiuso, come la piridina, la chinolina ed altre, siano da considerarsi come basi secondarie o come terziarie. Io credo piuttosto ch'esse non sono affatto confrontabili colle basi a catene aperte. Per questa ragione non

metto in discussione i risultati ottenuti dallo studio delle basi di questo tipo speciale.

Dietilamina

$$\begin{array}{rcl} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \text{ fornì } N = 22,9 \text{ corrispondente a} & & 20 \text{ H} \\ \text{C}_4\text{H}_{11} = 8 + 11 = & & 19 \text{ H} \\ & & \hline & & N \quad 1 \text{ H} \end{array}$$

Trietilamina

$$\begin{array}{rcl} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \text{ fornì } N = 18,7 \text{ corrispondente a} & & 29 \text{ H} \\ \text{C}_6\text{H}_{15} = 12 + 15 = & & 27 \text{ H} \\ & & \hline & & N = 2 \text{ H} \end{array}$$

Vediamo dunque che per queste basi, bene classificabili, l'equivalente capillare dell'azoto cresce col salire del numero di atomi di carbonio ai quali esso è direttamente legato.

Aggiungo ora le basi piridiche dalle quali però, come dissi, non vorrei trarre conclusione alcuna.

Piridina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{ fornì } N = 31,1 \text{ corrispondente a} & & 16 \text{ H} \\ \text{C}_5\text{H}_5 = 10 + 5 = & & 15 \text{ H} \\ & & \hline & & N = 1 \text{ H} \end{array}$$

Piperidina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \text{ fornì } N = 24,4 \text{ corrispondente a} & & 19,5 \text{ H} \\ \text{C}_6\text{H}_{11} = 10 + 11 = & & 21 \text{ H} \\ & & \hline & & N = 1,5 \text{ H} \end{array}$$

Chinolina

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \text{ fornì } N = 17,2 \text{ corrispondente a} & & 25 \text{ H} \\ \text{C}_9\text{H}_7 = 18 + 7 = & & 25 \text{ H} \\ & & \hline & & N = 0 \text{ H} \end{array}$$

II Nitrocomposti ed eteri nitrici

Nitrometano

$$\begin{array}{rcl} \text{CH}_3\text{NO}_2 \text{ fornì } N = 42,4 \text{ corrispondente a} & & 12,5 \text{ H} \\ \text{CH}_3\text{O}_2 = 2 + 3 + 6 = & & 11,0 \text{ H} \\ & & \hline & & N = 1,5 \text{ H} \end{array}$$

Nitroetane

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \text{ fornì } N = 28,5 \text{ corrispondente a } 17 \text{ H}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = 4 + 5 + 6 = 15 \text{ H}$$

$$N = 2 \text{ H}$$
Cloropicrina

$$\text{CCl}_3\text{NO}_2 \text{ fornì } N = 12,7 \text{ corrispondente a } 31 \text{ H}$$

$$\text{CCl}_3\text{O}_2 = 2 + 21 + 6 = 29 \text{ H}$$

$$N = 2 \text{ H}$$
Nitrobenzina

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \text{ fornì } N = 17,3 \text{ corrispondente a } 25 \text{ H}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = 12 + 5 + 6 = 23 \text{ H}$$

$$N = 2 \text{ H}$$
Nitrato etilico

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \text{ fornì } N = 23,5 \text{ corrispondente a } 20 \text{ H}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3 = 4 + 5 + 9 = 18 \text{ H}$$

$$N = 2 \text{ H}$$
Nitrato isoamilico

$$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3 \text{ fornì } N = 11,8 \text{ corrispondente a } 32 \text{ H}$$

$$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3 = 10 + 11 + 9 = 30 \text{ H}$$

$$N = 2 \text{ H}$$

Dopo questi risultati non vi può essere dubbio sull'equivalente capillare dell'azoto, quando questo è legato a ossigeno. Esso è

$$N = 2 \text{ H}$$

III. *Cianuri**Acetonitrile*

$$\text{CH}_3-\text{CN} \text{ fornì } N = 52,9 \text{ corrispondente a } 10 \text{ H}$$

$$\text{C}_2\text{H}_3 = 4 + 3 = 7 \text{ H}$$

$$N = 3 \text{ H}$$
Propionitrile

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \text{ fornì } N = 34,8 \text{ corrispondente a } 14 \text{ H}$$

$$\text{C}_3\text{H}_5 = 6 + 5 = 11 \text{ H}$$

$$N = 3 \text{ H}$$

Isobutir/nitrile

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_4\text{H}_9\text{CN} \text{ fornì } N = 20,4 \text{ corrispondente a} & & 22 \text{ H} \\
 \text{C}_5\text{H}_9 = 10 + 9 = & & 19 \text{ H} \\
 \hline
 & & N = 3 \text{ H}
 \end{array}$$

Capronitrile

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN} \text{ fornì } N = 16,4 \text{ corrispondente a} & & 26 \text{ H} \\
 \text{C}_6\text{H}_{11} = 12 + 11 = & & 23 \text{ H} \\
 \hline
 & & N = 3 \text{ H}
 \end{array}$$

Benzonitrile

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \text{ fornì } N = 20,6 \text{ corrispondente a} & & 22 \text{ H} \\
 \text{C}_7\text{H}_5 = 14 + 5 = & & 19 \text{ H} \\
 \hline
 & & N = 3 \text{ H}
 \end{array}$$

Questi risultati decidono nettamente l'equivalente capillare dell'azoto contenuto nel gruppo del cianogeno; esso è:

$$N = 3 \text{ H}$$

Riassumiamo i risultati forniti da questo elemento:

$N = 0 \text{ H}$ nelle amine primarie
 $N = 1 \text{ H}$ " " secondarie
 $N = 2 \text{ H}$ " " terziarie
 $N = 2 \text{ H}$ nei nitrocomposti ed eteri nitrici
 $N = 3 \text{ H}$ nei cianuri

*Dello zolfo**Solfuro di carbonio*

$$\begin{array}{rcl}
 \text{CS}_2 \text{ fornì } N = 38,3 \text{ corrispondente a} & & 13 \text{ H} \\
 \text{C} = & & 2 \text{ H} \\
 \hline
 2\text{S} = & & 11 \text{ H} \\
 \text{S} = & & 5,5 \text{ H}
 \end{array}$$

In quello che segue sarà utile di variare un poco il metodo di confronto. Trattandosi qui di una frazione che nei valori di H, corrispondenti ai varii valori di N può essere poco avvertibile, specialmente nella parte superiore della curva, dove questa diventa

quasi parallela all'asse delle ordinate, sarà più conveniente di confrontare i valori della costante N.

Computeremo dunque l'equivalente in H delle diverse sostanze solforate ammettendo $S = 5,5H$ come ora si è trovato, e confronteremo se il valore di N corrispondente sulla curva al numero di H così trovato, coincide, entro i limiti d'errore, col N ottenuto sperimentalmente.

Solfuro etilico

C_4H_{10} fornì $N = 19,0$

$C_4H_{10} S = 8 + 10 + 5,5 = 23,5$ corrispondente a $N = 18,8$

Dunque $S = 5,5 H$

Solfocianato metilico

CH_3SCN fornì $N = 32,5$

$CH_3SCN = 4 + 3 + 3 + 5,5 = 15,5H$ corrispondente a $N = 32,4$

Dunque $S = 5,5 H$

Solfocianato etilico

C_2H_5SCN fornì $N = 24,0$

$C_2H_5SN = 6 + 5 + 3 + 5,5 = 19,5H$ corrispondente a $N = 24,3$

Dunque $S = 5,5 H$

Allilsolfocarbimide

C_3H_5NCS fornì $N = 21,1$

$C_4H_5NS = 8 + 5 + 3 + 5,5 = 21,5H$ corrispondente a $N = 21,2$

$S = 5,5 H$

Fenilsolfocarbimide

C_6H_5NCS fornì $N = 15,1$

$C_7H_5NS = 14 + 5 + 3 + 5,5 = 27,5H$ corrispondente a $N = 14,9$

Dunque definitivamente l'equivalente capillare dello zolfo è

$S = 5,5 H$

Del fosforo

Per questo elemento difficile a studiarsi perchè non forma che pochi composti atti ai saggi sperimentali, i quali pochi per di più mostrano delle proprietà che rendono assai scabrosa la ricerca, non posso dare che quattro soli esempi. Credo però ch'essi basteranno per decidere del valore numerico dell'equivalente capillare.

Dico così perchè analogamente all'azoto anche il fosforo cam-

bia di equivalente secondo il numero di valenze che dobbiamo ammettere impegnate nella molecola.

Nei cianuri vi è una lacuna (forse anche due) tra il carbonio e l'azoto ed il numero di valenze dell'azoto messevi in azione è minore che non nelle ammoniache sostituite. Nei cianuri $N = 3H$ mentre nelle ammoniache l'equivalente dell'azoto è minore. Similmente anche il fosforo trivalente ha un equivalente capillare maggiore di quello pentavalente.

1) Fosforo trivalente.

Tricloruro fosforoso

$$\begin{array}{rcl} \text{PCl}_3 \text{ fornì } N = 16,1 \text{ corrispondente a} & & 26 \text{ H} \\ & & \text{Cl} = 12 \text{ H} \\ & & \hline & & P^{III} = 5 \text{ H} \end{array}$$

Ossietilcloruro fosforoso

$$\begin{array}{rcl} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \text{ fornì } N = 12,4 \text{ corrispondente a} & & 31 \text{ H} \\ & & \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{Cl}_2 = 3 + 4 + 5 + 14 = 26 \text{ H} \\ & & \hline & & P^{III} = 5 \text{ H} \end{array}$$

2) Fosforo pentavalente

Ossicloruro di fosforo

$$\begin{array}{rcl} \text{POCl}_3 \text{ fornì } N = 14,5 \text{ corrispondente a} & & 28 \text{ H} \\ & & \text{OCl}_3 = 3 + 21 = 24 \text{ H} \\ & & \hline & & P^V = 4 \text{ H} \end{array}$$

Solfocloruro di fosforo

$$\begin{array}{rcl} \text{PSCl}_3 \text{ fornì} & & N = 12,7 \\ \text{essendo } P=4, S=5,5 \text{ Cl}=7 \text{ si calcola :} & & \\ \text{PSCl}_3 = 4 + 5,5 + 21 = 30,5 \text{ H corrispondente a} & & N = 12,7 \\ \text{Dunque anche qui} & & \end{array}$$

$$P^V = 4 \text{ H}$$

Riassumendo i risultati della presente ricerca possiamo considerare come stabilite le seguenti equivalenze capillari :

C = 2 H (negli acidi liberi = 3 H)

O = 3 H (negli ossidi di alchileni = 0 H)

Cl = 7 H (quando più atomi sono distribuiti su vari carboni legati tra loro, o nelle catene laterali della benziona = 6 H).

Br = 13 H

I = 19 H

N = 0 H nelle amine primarie

• = 1 H „ „ secondarie

• = 2 H „ „ terziarie

• = 2 H nei nitro-gruppi

• = 3 H nei cianuri

S = 5,5 H

P = 3 H quando trivalente

• = 4 H quando pentavalente

Non credo improbabile che vi sia un qualche nesso tra queste cifre ed i pesi atomici degli elementi, almeno l'osservazione seguente sembra indicarlo.

Nel gruppo degli alogeni cloro, bromo, iodio, il peso atomico del bromo è quasi esattamente uguale alla media aritmetica tra i pesi atomici del cloro e del iodio e negli equivalenti capillari possiamo riscontrare lo stesso rapporto:

$$\text{Cl} = 7\text{H} \quad \text{Br} = 13\text{H} \quad \text{I} = 19\text{H}$$

Credo che tenendo conto dei risultati della presente ricerca e coll'aiuto della curva generale:

$$N = \frac{e^{6,48293 - 0,016763 H}}{H}$$

si possa, per circa tutti i composti liquidi appartenenti alla cosiddetta chimica organica, calcolare dalla semplice formola chimica, con sufficiente approssimazione, le diverse costanti capillari, e che d'altra parte lo studio delle proprietà capillari possa riuscire uno ausiliare importante nella ricerca della costituzione chimica delle sostanze.

Modena. Marzo 1884

Valori rappresentati dalla curva

$$N = \frac{e^{6,48293 - 0,016763 H}}{H}$$

H	N
6	62,4
10	55,3
11	49,4
12	44,5
13	40,4
14	36,3
15	33,9
16	31,2
17	28,9
18	26,9
19	25,0
20	23,4
21	21,9
22	20,5
23	19,3
24	18,2
25	17,2
26	16,2
27	15,4
28	14,6
29	13,8
30	13,1
31	12,5
32	11,9
33	11,2
34	10,8
35	10,3
36	9,9
37	9,5
38	9,0
39	8,7
40	8,3
41	7,8
42	7,7

Volumi molecolari qui determinati

Sostanze		Volumi molecolari Risultati di'altri	
1	Terpene di limone $C_{10}H_{16}$	186,30	Kopp : 41,0
2	Acido formico CH_2O_2	41,08	
3	Etere metilamilico $CH_3-O-C_5H_{11}$	148,13	Schiff (1881) 125,18
4	Etere acetacetico $C_6H_{10}O_3$	153,34	
5	Anisol $C_6H_5-O-CH_3$	123,21	
6	Paracresolato metilico $C_6H_5O-CH_3$	147,79	Schiff (1882) 133,46
7	Dimetilresorcina $C_6H_4(OCH_3)_2$	157,13	
8	Carvol $C_{10}H_{14}O$	190,26	
9	Pinacolina $CH_3-CO-C_4H_9$	138,25	
10	Cloruro isobutilico C_4H_9Cl	114,26	
11	" isoamilico $C_5H_{11}Cl$	134,40	
12	" benzilico $C_6H_5CH_2Cl$	133,45	
13	Bicloruro di propilene $C_3H_6Cl_2$	107,59	Weger : 119,8
14	Cloruro di benzilidene $C_6H_5-CHCl_2$	154,25	
15	Bromuro etilico C_2H_5Br	77,07	
16	Bromuro isobutilico C_4H_9Br	118,39	
17	Bromobenzina C_6H_5Br	119,88	
18	Bromotoluene $C_6H_4BrCH_3$	141,95	Fierre : 97,7 Thorpe : 97,06
19	Bromuro di etileno $C_2H_4Br_2$	97,65	
20	Bromuro amilico $C_5H_{11}Br$	138,63	Kopp 106,00 Thorpe: 106,37
21	Ioduro etilico C_2H_5I	86,12	
22	" isobutilico C_4H_9I	128,28	
23	" isoamilico $C_5H_{11}I$	151,05	
24	Iodobenzina C_6H_5I	130,55	
25	Propilamina $C_3H_7NH_2$	85,61	
26	Allilamina $C_3H_5NH_2$	78,38	
27	Isobutilamina $C_4H_9NH_2$	106,76	
28	Amilamina $C_5H_{11}NH_2$	126,84	
29	Anilina $C_6H_5NH_2$	106,08	
30	Dietilamina $(C_2H_5)_2NH$	109,05	Thorpe: 78,35
31	Trietilamina $(C_2H_5)_3N$	153,82	
32	Piridina C_5H_5N	89,39	
33	Piperidina $C_5H_{11}N$	108,76	
34	Chinolina C_9H_7N	139,75	
35	Nitrometane CH_3NO_2	59,50	
36	Nitroetane $C_2H_5NO_2$	80,25	
37	Nitrato amilico $C_5H_{11}ON_2$	152,59	
38	Acetonitrile CH_3CN	57,23	
39	Propionitrile C_2H_5CN	78,28	
40	Isobutilnitrile C_4H_9CN	119,70	Thorpe: 62,11 Kopp : 113,15
41	Capronitrile $C_5H_{11}CN$	141,10	
42	Solfuro di carboni CS_2	62,06	
43	Allilsolfocarbimide C_3H_5NCS	113,13	
44	Fenilsolfocarbimide C_6H_5NCS	113,13	

Costanti capillari

Sostanze			a^2	$N = \frac{a^2}{2v}$
1	Terpene di limone	$C_{10}H_{16}$	3,772 mm	40,4
2	Acido formico	$HCOOH$	5,284 ,	64,3
3	» acetico	$C_2H_4O_2$	3,872 ,	30,6
4	» propionico	$C_3H_6O_2$	3,725 ,	21,7
5	» butirrico	$C_4H_8O_2$	3,545 ,	16,4
6	» isobutirrico	$C_4H_8O_2$	3,428 ,	15,6
7	» valerianico	$C_5H_{10}O_2$	3,283 ,	12,6
8	Anidride acetica	$C_4H_6O_3$	4,181 ,	19,1
9	Formiato metilico	$C_2H_4O_2$	4,944 ,	39,6
10	Acetato allilico	$C_5H_8O_2$	4,106 ,	16,9
11	Dimetilacetal	$C_4H_{10}O_2$	4,303 ,	19,4
12	Etere metilamlico	$CH_3OC_5H_{11}$	4,085 ,	13,8
13	Ossalato etilico	$C_6H_{10}O_4$	3,562 ,	10,7
14	Benzoato metilico	$C_8H_8O_2$	3,982 ,	13,1
15	Benzoato etilico	$C_8H_{10}O_2$	3,709 ,	10,6
16	Etere acetacetico	$C_6H_{10}O_3$	3,940 ,	12,8
17	Anisol	C_7H_8O	4,554 ,	18,0
18	Fenetol	$C_8H_{10}O$	4,120 ,	13,8
19	Cresolato metilico	$C_6H_4CH_3(OCH_3)$	4,278 ,	14,5
20	Dimetilresorcina	$C_6H_4(OCH_3)_2$	4,097 ,	13,0
21	Furfurol	C_4H_3O-COH	5,200 ,	27,2
22	Aldeide valerica	$C_5H_{10}O$	4,611 ,	19,3
23	Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	3,830 ,	10,2
24	Carvol	$C_{10}H_{14}O$	4,029 ,	10,6
25	Pinacolina	$C_6H_{12}O$	4,267 ,	15,4
26	Cloruro isobutilico	C_4H_9Cl	4,127 ,	18,1
27	Cloruro isoamilico	$C_5H_{11}Cl$	4,022 ,	14,9
28	Clorobenzina	C_6H_5Cl	4,211 ,	18,4
29	Clorotoluene	$C_6H_4CH_3Cl$	3,992 ,	14,8
30	Cloruro di benzile	$C_6H_5CH_2Cl$	4,200 ,	15,7
31	Bicloruro di propilene	$C_3H_6Cl_2$	3,881 ,	18,0
32	Percloroetilene	C_2Cl_4	2,855 ,	13,4
33	Triclorethane	$C_2H_3Cl_3$	3,459 ,	16,8
34	Epicloridrina	$C_3H_5-OC_2H_4Cl$	4,652 ,	26,7
35	Cloralio	CCl_3-COH	3,021 ,	14,1
36	Etere monocloraacetico	$CH_2Cl-CO.O C_2H_5$	3,529 ,	14,4
37	» dicloroacetico	$CHCl_2CO.O C_2H_5$	3,143 ,	10,9
38	» tricloroacetico	$CCl_3-CO.O C_2H_5$	2,749 ,	8,4
39	Cloruro di benzoile	$C_6H_5.COCl$	3,966 ,	14,7
40	» di benzilidene	$C_6H_5.CHCl_2$	3,950 ,	12,8
41	Bromo	Br_2	2,393 ,	22,3
42	Bromuro etilico	C_2H_5Br	3,148 ,	20,5
43	» propilico	C_3H_7Br	3,170 ,	16,3
44	» isopropilico	C_3H_7Br	3,125 ,	15,8
45	» allilico	C_3H_5Br	3,251 ,	18,8
46	» isobutilico	C_4H_9Br	3,103 ,	13,1
47	» isoamilico	$C_5H_{11}Br$	3,060 ,	11,0
48	Bromobenzina	C_6H_5Br	3,219 ,	13,4

Costanti capillari

Sostanze			a^2	$N = \frac{a^2}{2v}$
49	Bromotoluene 1 2	$C_6H_4BrCH_3$	3,133 mm	11,0
50	Bromuro di etilene	$C_2H_4Br_2$	2,654 "	13,6
51	Bromuro di propilene	C_3H_6Br	2,543 "	10,7
52	Ioduro metilico	CH_3I	2,532 "	18,5
53	" etilico	C_2H_5I	2,539 "	14,7
54	" propilico	C_3H_7I	2,574 "	12,0
55	" isopropilico	C_3H_7I	2,529 "	11,7
56	" alilico	C_3H_5I	2,625 "	13,0
57	" isobutilico	C_4H_9I	2,553 "	9,9
58	" isoamilico	$C_5H_{11}I$	2,472 "	8,2
59	Iodobenzina	C_6H_5I	2,674 "	10,2
60	Propilamina	$C_3H_7NH_2$	5,696 "	33,4
61	Allilamina	$C_3H_5NH_2$	5,907 "	37,8
62	Isobutilamina	$C_4H_9NH_2$	5,218 "	24,6
63	Amilamina	$C_5H_{11}NH_2$	4,936 "	19,4
64	Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	4,986 "	22,9
65	Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	4,205 "	13,7
66	Anilina	$C_6H_5NH_2$	5,405 "	25,5
67	Piridina	C_5H_5N	5,540 "	31,1
68	Piperidina	$C_5H_{11}N$	5,303 "	24,4
69	Chinolina	C_9H_7N	4,833 "	17,2
70	Nitrometano	CH_3NO_2	5,087 "	42,5
71	Nitroetano	$C_2H_5NO_2$	4,578 "	28,5
72	Nitrobenzina	$C_6H_5NO_2$	5,350 "	17,3
73	Cloropirina	CCl_3NO_2	2,828 "	12,7
74	Nitrato etilico	$C_2H_5ONO_2$	4,330 "	23,5
75	Nitrato amilico	$C_5H_{11}ONO_2$	3,612 "	11,8
76	Acetonitrile	$CH_3.CN$	6,047 "	52,8
77	Propionitrile	$C_2H_5.CN$	5,453 "	34,8
78	Isobutilnitrile	$C_4H_9.CN$	4,900 "	20,4
79	Capronitrile	$C_5H_{11}.CN$	4,647 "	16,4
80	Benzonitrile	$C_6H_5.CN$	5,000 "	20,6
81	Solfiro di carbonio	CS_2	4,747 "	38,3
82	Allilsolfocarbimide	C_3H_5NCS	4,793 "	21,1
83	Fenilsolfocarbimide	$C_6H_5.NCS$	4,339 "	15,1
84	Solfocianato metilico	CH_3SCN	5,132 "	32,5
85	Solfocianato etilico	$C_2H_5.SCN$	4,792 "	21,0
86	Solfuro etilico	$(C_2H_5)_2S$	4,644 "	19,0
87	Tricloruro di fosforo	PCl_3	3,047 "	16,1
88	Ossicloruro di fosforo	$POCl_3$	2,951 "	14,5
89	Ossietilcloruro fosforoso P ₂	$O.C_2H_5$ Cl_2	3,170 "	12,4
90	Solfocloruro di fosforo	$PSCl_3$	2,952 "	12,7

Sulla condensazione dell'etere acetacetico colle amidi della serie grassa in presenza di cloruro di zinco fuso:

Nota preliminare di F. CANZONERI e G. SPICA.

In una precedente memoria (Vedi *Gazz. Chim.* t. XIV, p. 341) accennammo ad alcune esperienze in corso riguardanti l'azione delle amidi (formica ed acetica) sull'etere acetacetico in presenza di cloruro di zinco. In tal modo noi speravamo di potere raggiungere la condensazione operata da Hantzsch tra l'etere acetacetico e l'ammonaldeide, colla sola differenza che in questo caso saremmo pervenuti non più al biidroderivato, ma direttamente all'etere collidin o lutidindicarbonico, non solo, ma avremmo confermata e generalizzata la reazione.

In questa nota esponiamo i primi risultati ottenuti dalle nostre esperienze riserbando di completarle ed estenderle quanto prima.

1. Acetamide ed etere acetacetico con Cl_2Zn

Hantzsch ha trovato che etere acetacetico ed acetamide, anche fortemente scaldati, non danno alcun prodotto di condensazione (Ann. 215, 26). Questo chimico però non adopera alcun disidratante.

Se si riscaldano in tubi chiusi dell'etere acetacetico (20 gr.) con acetamide (5 gr.), nella proporzione cioè di due molecole del primo per una di amide, insieme a 30 o 40 gr. di cloruro di zinco, ed alla temperatura di 100° , non avviene alcuna reazione. Elevando però la temperatura fino a 120° , è raro che i tubi non esplodano, ed in questo caso abbiamo constatato che la causa della esplosione è dovuta ad un enorme sviluppo di CO_2 .

Ritorniamo in seguito su questa esperienza giacchè non sarà difficile di trovare le condizioni di temperatura necessarie a moderare la reazione. Passeremo intanto ad esporre i risultati ottenuti con la formamide.

II. *Formamide ed etere acetacetico con Cl_2Zn*

Furono chiusi 10 tubi ciascuno con 30 gr. di etere acetacetico, 5 gr. di formamide e 30 gr. di cloruro di zinco, e scaldati per 12 ore a 100° . All'apertura si trovò forte pressione dovuta a sviluppo di CO_2 , che rendeva la massa spumeggiante. Il contenuto fu estratto dai tubi con acqua, al disopra della quale venne a galleggiare uno strato oleoso. Fu aggiunto al liquido un eccesso di acido cloridrico concentrato, con che quasi tutto l'olio si disciolse: la massa acquosa fu quindi agitata parecchie volte con etere e le diverse porzioni di etere riunite e conservate.

La soluzione cloridrica resa alcalina con potassa mise in libertà un olio che fu separato con imbuto a chiavetta e messo a disseccare con carbonato potassico secco.

Sottoposto ad una prima distillazione il termometro mostrò fermarsi verso 260° . Infatti abbiamo raccolto come segue:

Sotto 100° (quantità trascurabili)

- $100-250^\circ$ (piccola quantità cominciando la eboll. verso 240°)
- $250-300^\circ$ (la maggior parte, fermandosi il termometro verso 260°).

Quest'ultima porzione ridistillata frazionatamente fornì le seguenti altre porzioni:

- 1.) fino a 240° ; 2.) $240-250^\circ$; 3.) $250-260^\circ$; 4.) $260-265^\circ$ (porzione più abbondante); 5.) $265-270^\circ$; 6.) $270^\circ-300^\circ$.

Dobbiamo notare che tanto nella prima come nella seconda distillazione le ultime porzioni, appena arrivate nel recipiente collettore ed anche nella canna stessa si rapprendevano in bei cristalli serici di cui in seguito ci occuperemo.

Tutte le porzioni passate da 240 a 270° avevano lo stesso aspetto, cioè di liquido denso che s'imbruniva un poco pel riposo, di odore caratteristico, piuttosto grato, era solubilissimo in alcool ed etere e conteneva azoto.

Per ebollizione con soluzione concentrata di potassa, si scioglieva solo parzialmente, ma per l'azione della potassa alcoolica mostrava di saponificarsi in gran parte. Saporando infatti l'alcool e ripigliando il residuo con acqua, questo vi si discioglieva quasi completamente.

Con questi dati noi credevamo di avere per le mani l'etere lutidindicarbonico che aspettavamo da quella reazione:



e credevamo che il prodotto fosse nella porzione più abbondante 260-265°.

La media di due combustioni e quella di quattro determinazioni di azoto ci hanno fornito però i seguenti risultati:

C — 68,20 %; H — 8,19 %; Az — 8,20 %.

Questi numeri, lontani da quelli richiesti dall'etere sopracitato (C — 62,15; H — 6,70; Az — 5,50), si avvicinano invece discretamente a quelli richiesti dall'etere *lutidinmonocarbonico*, per cui si calcola p. 100: C — 67,04; H — 7,25; Az — 7,82.

Questo risultato ci veniva a spiegare lo sviluppo di acido carbonico notato all'apertura dei tubi.

Però se le analisi rendevano molto probabile che il prodotto principale della reazione fosse appunto l'etere *lutidinmonocarbonico*, d'altra parte mostravano che la porzione analizzata non rappresentava il prodotto di completa purezza, ma invece un miscuglio di questo con altra sostanza contenente per lo meno maggior quantità di carbonio.

Come appresso diremo l'alcaloide solido che distilla a temperatura più alta si trova in queste condizioni e può facilmente trovarsi in piccola quantità disciolto nel liquido analizzato.

Una conferma di quest'ipotesi l'abbiamo d'altronde nelle analisi della porzione inferiore 245-250°, che qui appresso trascriviamo:

I. gr.0,2815 di sostanza fornirono gr. 0,6984 di CO₂ e gr.0,2034 di H₂O.

II. gr. 0,2528 di sostanza diedero cmc. 17,4 di Az (P = 761 mm. t = 25°). Cioè per 100: C — 66,67; H — 8,02; Az — 7,68.

Questi risultati non lasciano alcun dubbio che la maggior parte del prodotto della reazione sia appunto costituito dall'etere *lutidinmonocarbonico*, il quale pare si formi in una seconda fase, per eliminazione cioè di una molecola di CO₂ e di una di alcool dall'etere *lutidindicarbonico* primo a formarsi, e ciò per successiva azione dell'acqua formatasi nella reazione.

Il punto di ebollizione di quest'etere dev'essere molto vicino a 260°.

Uno studio esatto sui prodotti secondari di questa reazione e sulla costituzione di questo nuovo etere sarà fatto in seguito, per ora descriveremo solo il prodotto della sua saponificazione (l'*acido*) e alcuni derivati di quest'ultimo, (il *cloridrato* ed il *cloroplatinato*).

Le porzioni da 240° a 270° furono tutte riunite e poste a ricadere con potassa alcoolica: dopo due ore il liquido fu messo a svaporare. Scacciato l'alcool si depositò il sale potassico dell'acido lutidinmonocarbonico in cristalli inquinati però da sostanze oleose di odore piridico.

Il residuo fu sciolto in acqua ed agitato con etere, il liquido rimanente acidificato con acido cloridrico e portato a secco. Il nuovo residuo venne ripigliato a caldo con alcool assoluto, che disciolse completamente il cloridrato dell'acido, lasciando indietro il cloruro potassico. Dopo filtrazione ed evaporazione dell'alcool si depositò il cloridrato come una massa di piccoli cristalli colorati un pò in bruno, che furono asciugati bene tra carta, quindi sciolti in pochissima acqua e la soluzione posta a svaporare sotto debole pressione. In tal modo si ebbero dei bei romboedri trasparenti, fusibili verso 220°, decomponendosi con l'odore particolare delle basi piridiche, solubilissimi nell'acqua, un poco meno nell'alcool, corrispondenti alla composizione $C_5H_2COOH.N(CH_3)_2.HCl + H_2O$.

Esposti all'aria i cristalli effloriscono perdendo una parte dell'acqua di cristallizzazione, che abbandonano completamente lasciati per 3 giorni nel vuoto, sull'acido solforico.

In questo modo gr. 0,3596 di sostanza perdettero gr. 0,0320 di acqua, cioè % 8,91; la teoria per la formola sopracitata richiede %: Acqua 8,78.

Se si tenta di disseccare questo sale scaldandolo in una corrente di aria secca, (anche a 100°), esso perde gran parte dell'acido cloridrico.

Una determinazione di cloro nel sale secco ci ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3276 di sale, disciolti in acqua acidulata con acido nitrico, precipitati con nitrato di argento, fornirono gr. 0,2425 di $ClAg$, corrispondenti a gr. 0,0602 di Cl , cioè % Cl — 18,38. La teoria per la formola $C_5H_2N(CH_3)_2COOH.HCl$ richiede % Cl — 18,93.

Abbiamo cercato di preparare dal cloridrato l'acido libero ed a tale scopo abbiamo fatto bollire una parte della sua soluzione con ossido di argento. Filtrando, trattando la soluzione con H_2S e svaporando di nuovo, abbiamo infatti ottenuto, ma in piccola quantità, un acido in aghi serici, solubilissimo e fusibile verso 120°(?). È probabile che il sale d'argento sia poco solubile in acqua, anche bollente, e da ciò lo scarso rendimento.

Cloroplatinato $(C_5H_2N(CH_3)_2COOH.HCl)_2PtCl_4$. Si è ottenuto trattando la soluzione del cloridrato con cloruro platinico, sva-

porando a secco, asciugando fra carta il sale cristallizzato, ricristallizzandolo e lavandolo finalmente con alcool ed etere. È anche buon metodo precipitarlo con etere dalla soluzione alcoolica. Si presenta in cristalli duri, di color rosso vivo, solubilissimi in alcool ed acqua, che scaldati si decompongono senza fondere.

Gr. 0,2088 di cloroplatinato bruciati fornirono gr. 0,0568 di Pt; cioè Pt — 27,20 %.

La formola richiede di Pt 27,59 %.

Ci resta finalmente a descrivere l'altro prodotto della reazione, che passa verso 300° solidificandosi.

Per purificarlo abbiamo compresso i cristalli fra carta bibula, quindi l'abbiamo cristallizzato da un miscuglio di acqua ed alcool. Si presenta allora in fini aghi di splendore serico fus. a 78-80°, di sapore amaro, poco solubili in acqua, molto in alcool ed etere.

Contiene azoto ed è solubile negli acidi diluitissimi: è quindi una base. Bruciata però sopra una lamina di platino non tramanda l'odore degli alcaloidi piridici.

Una combustione ed una determinazione di azoto ci hanno fornito i seguenti risultati:

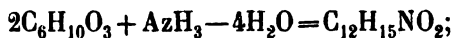
I. Gr. 0,2867 di sostanza diedero gr. 0,7317 di CO₂ e gr. 0,1949 di H₂O.

II. Gr. 0,2044 di sostanza fornirono cmc. 13,2 di Az (P = 766,7 mm. t = 24°,8).

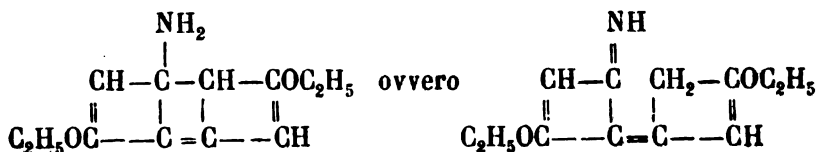
Cioè % C — 69,59; H — 7,55; Az — 7,27.

La formola che meglio si adatta con questi numeri è la C₁₂H₁₅NO₂, la quale richiede % C—70,24; H—7,31; Az—6,88.

Volendo poi dare un'interpretazione alla detta formola, si nota subito che essa può rappresentare il prodotto di condensazione di due molecole di etere acetacetico con una di ammoniaca:



ed allora la costituzione di questa nuova base può essere probabilmente rappresentata da una delle due formole:



Nel primo caso cioè sarebbe una *diossietilditetrolamide* e nel secondo una *diossietilditetrolimide*.

Un prodotto di condensazione di questo genere $\text{CH}_3\text{—C:NH—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$ (etere paraamidoacetico), in cristalli deliquescenti, fusibili a 20° , è stato ottenuto da Duisberg (Ann. **213**, 166) e da Precht (Ber. XI, 1193) per l'azione dell'ammoniaca sull'etere acetico; ma nel nostro caso è naturale che in presenza di un forte disidratante la condensazione sia avvenuta più intensamente.

D'altronde questo modo di agire delle amidi non è nuovo, giacchè in una precedente memoria (loco cit.) abbiamo mostrato come esse possano funzionare da sola ammoniaca, potendosi il radicale acido facilmente distaccare.

Avendo ottenuto questa base solo in piccola quantità non abbiamo potuto purificarla meglio e studiarne l'azione fisiologica; ma tornando a prepararla non trascureremo di farlo.

Ne abbiamo però preparato il cloridrato, sciogliendola in acido cloridrico diluito e svaporando la soluzione. Esso si presenta in bei cristalli solubilissimi. Il cloroplatinato è in cristalli rosso-arancio, solubilissimi in alcol ed in acqua, fus. a $195\text{--}96^\circ$. Si ottiene facilmente svaporando a secco la soluzione e lavando quindi il residuo cristallino con un miscuglio di alcool ed etere.

Palermo—Laboratorio di chimica generale. R. Università, ottobre 1884.

Sul donamento dell'acido tartarico nelle fecce del vino

di V. OLIVERI.

L'acido tartarico esiste nelle fecce del vino allo stato di tartrato acido di potassio e tartrato neutro di calcio (1). Tal fatto venne provato dalle esperienze di Bussy e Buignet (2), e da quelle di G. Chancel (3). Essi dimostrarono, che il solfato di calcio esistente nel mosto o nel vino gessato, facendo il doppio scambio col tartrato acido di potassio, fornisce solfato acido di potassio, che resta in soluzione, e tartrato neutro di calcio che preci-

(1) Brescius Polytec. cen. 1860.

(2) Comptes Rendus vol. LX, p. 200.

(3) Idem vol LX, p. 408.

pita e si unisce nelle fecce all'eccedenza del tartrato acido di potassio che non venne disciolto.

L'industria estrae l'acido tartarico ed i suoi sali esclusivamente da queste fecce, ed il consumo n'è tale, che oggi in commercio il prezzo delle materie prime si è di molto elevato.

Siccome il valore di tali materie è proporzionale alla quantità dell'acido tartarico contenutovi, gli industriali, per norma delle loro transazioni, sentono il bisogno di conoscere non solo il per cento dell'acido tartarico totale, contenuto in una data quantità di fecce messe allo scambio, ma della totale quantità di esso acido hanno anche l'interesse di sapere con precisione, quanto ve n'esista allo stato di tartrato acido di potassio e quanto allo stato di tartrato neutro di calcio.

Varii sono stati i metodi finora proposti, ma nessuno fornisce risultati esatti, per tutte le qualità di fecce da esaminare.

Quello di H. A. Scheurer-Kestner, (1) fondato sulle seguenti reazioni: 1.° Dissoluzione nell'acqua del tartrato acido di potassio e deduzione della quantità del tartrato acido contenuto nella indicata quantità di fecce dalla sua acidità determinata con liquidi alcalini titolati. 2°. Precipitazione della totalità dell'acido tartarico allo stato di sale neutro di calcio, mediante trattamento delle fecce con soluzione cloridrica, filtrazione, neutralizzazione e aggiunta di cloruro calcico. 3°. Calcinazione delle fecce, per convertire il tartrato di potassio in carbonato, dosamento alcalimetrico e dal risultato calcolare la quantità di tartrato acido di potassio. 4.° Determinazione della calce nel campione delle fecce, onde dedurne la quantità di tartrato di calce preesistente; ha i suoi gravi errori.

Infatti nel 1° caso, contenendo le fecce allo spesso altri acidi organici liberi ben diversi dell'acido tartarico, succede, che essi si dosano come tartrato acido di potassio, dando risultati superiori al vero. Essendo inoltre provato che le nostre fecce di vino raramente vanno esenti di gesso, nel 2° e 4° caso il solfato di calcio verrebbe a dosarsi come tartrato, accrescendo il valore del campione. E nel 3° caso coll'incenerimento delle fecce il carbone che va formandosi a spese delle sostanze organiche riduce il solfato di calce, allo stato di solfuro, il quale nel lissiviare le ceneri, decompone il carbonato di potassio, sicchè la sua titolazione con i liquidi acidi titolati darebbe un risultato inferiore al vero.

(1) Bull. vol 29 p. 451.

Il metodo del prof. Dotto Scribani (1), col quale si dosa il totale acido tartarico esistente nelle fecce allo stato di tartrato di calcio, trattandole con soluzione cloridrica e neutralizzando con latte di calce, quantunque si mostri elegante e di facile esecuzione, pure ha i suoi errori. Il primo è quello indicato superiormente, cioè: che nel caso di esistenza nelle fecce del solfato di calcio, questo sciogliendosi nella soluzione cloridrica, verrebbe a precipitarsi ed aggiungersi al tartrato calcico totale. Il secondo è dovuto all'uso del latte di calce, che durante le operazioni di neutralizzazione e di lavaggio, assorbendo acido carbonico dall'aria, si converte in carbonato che andrebbe ad accrescere il peso del tartrato di calcio totale.

Invitato spesso volte da industriali e proprietari a dosare in diversi campioni di fecce il tartrato di calcio e di potassio, ho avuto occasione di sperimentare l'inesattezza di questi processi, e sempre ho inteso dai committenti, che allo stesso campione di fecce sono stati attribuiti tanti valori differenti in tartrato di calcio e di potassio, per quanti sono stati gli sperimentatori.

Tali divergenze, ammessa l'abilità di ciascuno operatore, non possono avere altra causa che la inesattezza dei diversi metodi coi quali si è proceduto; cosa che ha portato a contrattazioni dannose, che allo spesso son finite con litigi, perchè il mezzo per cento in più od in meno di acido tartarico determinato in queste fecce, pel suo prezzo elevato, reca una notevole differenza nel valore di esse.

Io in questa nota non intendo dettare un metodo fondato sopra nuove reazioni, ma mi son prefisso di coordinare i metodi esistenti e coll'aiuto delle cognizioni attuali sul proposito e della mia poca esperienza esporre un metodo facile e pratico a tutti, onde dosare, con esattezza, nelle fecce del vino di qualunque provenienza, anco in presenza di gesso, (eccetto per quegli acidi organici che formano composti insolubili con l'ossido di calcio, che del resto sono rarissimi) l'acido tartarico totale, distinguendolo nelle due sue combinazioni, per come vi si trova, cioè: in tartrato acido di potassio $C_4H_5O_6K$ e tartrato neutro di calcio $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$.

Il metodo si basa sulle seguenti reazioni:

1.° Eliminazione, con cloruro baritico, dell'acido solforico che potrebbe esistere nelle fecce allo stato di gesso.

2.° Precipitazione della calce allo stato di ossalato, e dosaggio della calce come solfato, onde dalla quantità totale, sottratta quella

(1) *Cazz. Chim. it.* vol. VII p. 511.

del gesso (conosciuta per mezzo del cloruro baritico) calcolare il tenore del tartrato neutro di calcio esistente nelle fecce esaminate.

3.° Precipitazione dell'acido tartarico totale allo stato di sale di calcio e dosaggio della base come solfato di calce, onde dedurre dopo sottrazione del tartrato di calce, come sopra determinato, la quantità di tartrato acido di potassio contenuto nelle stesse fecce.

Dettagli dell'analisi.

Si prendono grammi 10 di fecce, ben polverizzate e disseccate a 100° e si mettono a digerire per 24 ore in una soluzione fatta con 40 cc. d'acqua distillata e 5 cc. di acido cloridrico fumante, quindi si filtra il residuo si lava con acqua lievemente acidulata e le acque si uniscono al filtrato. Nella soluzione cloridrica si dosa il solfato di calcio con una soluzione titolata di cloruro di bario (1); eliminato così l'acido soforico e conosciuta la quantità di gesso ivi contenuta, la detta soluzione viene divisa in due parti eguali:

a) In una porzione si versa una certa quantità di ossalato ammonico e quindi si neutralizza con leggiero eccesso di ammoniaca; allora tutta la calce esistente nel liquido precipita allo stato di ossalato, che si raccoglie sopra un filtro e si dosa allo stato di solfato di calcio (2), il cui peso calcolato come sotto fornirà la quantità di tartrato neutro di calcio contenuto nella metà dei 10 grammi di fecce.

$$\frac{A - A' \times 280}{136} = X$$

A è il peso del solfato calcico ottenuto dall'ossalato calcico

A' il peso della metà del gesso ritrovato nella soluzione cloridrica per mezzo del cloruro baritico.

b) Nell'altra porzione si versa una determinata quantità di cloruro di calcio; il liquido si neutralizza incompletamente con soluzione d'idrato sodico e si termina con un leggiero eccesso di ammoniaca. Si lascia riposare da 6 a 12 ore, dopo quel tempo tutto l'acido tartarico, contenuto nella soluzione, precipita allo stato di sale calcico. Il precipitato si raccoglie sopra un filtro di carta Berzelius, si lava bene, si secca a 100°, e se ne determina la calce,

(1) Fresenius, *Traité di analyse chimique quantitative* 1867 p. 324.

(2) Fresenius, loc. cit. p. 195.

come sopra (1), allo stato di solfato; dal peso di questo, si calcola la quantità totale del tartrato di calcio precipitato, da cui sottratto il peso del tartrato calcico preesistente nelle fecce e determinato come sopra, rimane la quantità che rappresenterebbe il valore del tartrato acido di potassio contenuto nella metà del detto campione di fecce

Ecco la formola per calcolarlo:

$$\frac{B \times 260}{136} = X'$$

$$\frac{X' - X \times 188}{260} = Y$$

B è la quantità del solfato calcico ottenuto dal tartrato di calcio totale.

X' è la quantità di tartrato di calcio calcolato dal B.

X è la quantità di tartrato di calcio determinato nella 1^a porzione cloridrica.

Y sarebbe la quantità di tartrato acido di potassio contenuta nella metà di 10 gr. delle fecce analizzate.

Nella pratica poi debbono usarsi quest'altre precauzioni.

Avviene spesso che il tartrato di calcio precipitato si attacchi fortemente sul bicchiere, riuscendo difficile il distaccarlo; in tal caso giova ridisciogliere le parti aderenti con la minor quantità possibile di acqua acidulata con acido cloridrico, riprecipitarle con ammoniaca e riunire il precipitato al precedente già raccolto sul filtro.

Il tartrato di calce è un poco solubile nell'acqua (2). Per ottenersi nell'analisi risultati esatti, bisogna misurare la soluzione dalla quale venne precipitato il tartrato di calcio nonchè le acque di lavaggio e per ogni 10 cc. di esse aggiungere grammi 0,0016 alla quantità di tartrato di calcio calcolata dal peso B del solfato di calcio ottenuto.

Finalmente conosciutasi la quantità X del tartrato di calcio e quella Y del tartarato acido di potassio, contenute nella metà delle fecce adoperate, se ne può desumere il per cento con una semplice regola proporzionale; moltiplicando cioè il peso di ciascun sale ottenuto per 100 e dividendo pel peso della metà delle fecce adoperate, che in questo caso è = 5. Come pure il tenore in acido

(1) Fresenius, loc. cit. p. 324.

(2) Mohre, Jahresb. 1865, p. 393.

tartarico, moltiplicando il peso del tartrato di calcio per 280, e dividendo per 150; ed il peso del tartrato acido di potassio moltiplicando per 188, e dividendo per 150.

Quattro analisi, fatte col metodo sopra descritto in miscugli contenenti determinate quantità di gesso, tartrato acido di potassio, tartrato di calcio e sabbia, mi hanno fornito i seguenti risultati:

miscuglio		trovato
I.		I.
SO_4Ca	gram. 0,0430	gram. 0,0442
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$	„ 0,5106	„ 0,5123
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	„ 0,1514	„ 0,1443
II.		II.
SO_4Ca	gram. 0,0040	gram. 0,0394
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$	„ 0,4153	„ 0,4164
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	„ 0,1195	„ 0,1202
III.		
SO_4Ca	gram. 0,0906	gram. 0,0912
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$	„ 0,8464	„ 0,8516
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	„ 0,8568	„ 0,8559
VI.		
SO_4Ca	gram. 0,6345	gram. 0,6320
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$	„ 0,9870	„ 0,9920
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	„ 0,6635	„ 0,6640

Questi risultati sono di tanta esattezza da non lasciar dubbio, che il dosamento del tartrato di calcio e di potassio nelle fecce del vino, fatto con questo metodo, merita di essere adottato pegli usi commerciali.

Palermo, Istituto chimico, giugno 1884.

**Azione della N_2O_3 , sviluppata per disossidazione del HNO_3 ,
con Az_2O_3 , sul nitrato di p. bromoanilina;**

di V. OLIVERI.

Occorrendo per miei studi del p. bromofenol purissimo, scelsi, per prepararlo, il metodo di Koerner (1); far bollire, cioè, il nitrato di diazobromobenzina con acqua in apparecchio a ricadere. Ho difatti preparato questo diazo, partendo dalla acetoanilide, bromurandola (2) e trattando con potassa. La bromoanilina ottenuta fusibile a $66^{\circ},4$, fu trasformata in nitrato e questo reso in forma di poltiglia, per l'aggiunta di un poco di acqua acidulata, sottomesso a bassa temperatura, all'azione dell'anidride nitrosa sino a perfetta soluzione.

L' Az_2O_3 si faceva sviluppare, in corrente continua, da un miscuglio di acido nitrico ed anidride arseniosa.

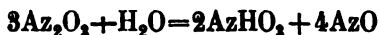
Il nitrato di diazobromobenzina così ottenuto veniva decomposto con acqua per ebollizione prolungata in un apparecchio a riflusso.

La sostanza che ne ho ricapitata, dietro conveniente purificazione, ho constatato essere un bromonitrofenol, e per meglio identificarlo, ne feci il sale potassico, il sale di bario e l'etere metilico, che mi han fatto conoscere essere identico al parabromoortonitrofenol di Brunck (3), di Körner (4), di Hübner e Brencken (5), e l'etere metilico a quello descritto da Städel e Damm (6).

Questo nitrocomposto, è evidente che dovette formarsi per la presenza di acido nitrico nella soluzione del nitrato di bromoanilina, in tale quantità e stato di concentrazione da poter sostituire NO_2 ad un H del nucleo benzinico.

Ora la presenza di quest' acido nitrico concentrato non può esser dovuta che a due cause.

1. O che, secondo le osservazioni di Regnault, l' anidride nitrosa pel calore che sviluppavasi nella reazione in presenza di acqua si sia decomposta secondo l'equazione



(1) *Gazz. Chim. ital.* t. IV, p. 387.

(2) O. Grüche, *Berichte*, t. VIII, p. VIII, p. 1114.

(3) *Zeitschr.* 1867, p. 203.

(4) *Id.* 1868, p. 323.

(5) *Berichte* 1873, p. 170.

(6) *Berichte* 1878, p. 1750.

2. O che nella preparazione della N_2O_3 , per ossidazione dell'anidride arseniosa con acido nitrico, svolgendosi un miscuglio di poco N_2O_3 e molto perossido di azoto (1) questo abbia dato luogo alla formazione dell'acido nitrico che servì alla nitratura della bromoanilina. Con queste vedute ripetei l'esperienza, curando pel primo caso di mantenere il palloncino contenente il nitrato di bromoanilina, durante la reazione, a temperatura inferiore a 0° , usando un miscuglio frigorifico di sale e neve; e sempre in queste condizioni ottenni il nitro-composto.

Pel secondo, invece di adoperare, come avea fatto precedentemente dell'acido nitrico denso 1,39 impiegai dell'acido denso 1,32, facendo svolgere dall'apparecchio il gas N_2O_3 in corrente moderata; in questo secondo caso ottenni del parabromofenol puro del p. di f. 66° .

Sicchè la nitratura della parabromoanilina può ritenersi dovuta al perossido di azoto che in grande quantità formavasi nella preparazione dell'anidrida azotosa pel'impiego dell'acido nitrico (D 1,39), mentre che un tal fatto non accadde, adoperando acido nitrico denso 1,32.

Questi risultati oltre di provare sempre più la massima facilità con cui si nitrano i prodotti sostituiti della benzina, confermano indirettamente le esperienze di Lunge (2) secondo le quali il miglior mezzo onde ottenersi l' N_2O_3 pura, a mezzo dell'ossidazione dell'anidride arseniosa, si è l'uso dell'acido nitrico della densità fra 1,30 ad 1,35.

Palermo, Istituto chimico, giugno 1884.

(1) Lunge, Berichte, vol. II, p. 1641.

(2) Berichte vol. XI, p. 1641.

**Ricerche su acidi fosforati ed amidati complessi
eseguite nel laboratorio di Chimica
dell'Istituto di studj superiori di Firenze.**

I. Intorno all'acido fosforsellico

di UGO SCHIFF.

Nel corso degli ultimi 13 anni una quantità di ossiacidi aromatici ed alcuni acidi solfonici sono stati esaminati rispetto al loro comportamento coll'ossicloruro di fosforo, ed in tutti questi casi si osserva la formazione di anidridi in concatenazione eterea. In tale congiunzione gli acidi poliossidrilici ed i solfonici fanno nascere composti tannici, come appunto nel caso tipico della formazione dell'acido digallico (1). In qualche caso, e forse in tutti, si forma come termine di passaggio, un prodotto d'addizione con un residuo dell'ossicloruro di fosforo, ma in tutti i casi il prodotto finale, trattato coll'acqua, non è fosforato. Posso ora dimostrare quanto sia grande la differenza nelle proprietà dei prodotti, se in esso entra anche il fosforo.

In un'altra comunicazione (*Gazz. Chim.* 1883 p. 90) avevo provato che l'acido protocatecico si comporta coll'acido arsenico o coll'ossicloruro fosforico in un modo del tutto normale.

In una maniera differentissima si comportano invece gli omologhi più prossimi, cioè i due acidi orsellico e paraorsellico.



(1) Un'altro tra i possibili isomerici dell'acido digallico è ora stato preparato da Boettinger (*Berichte* XVII, 1475 e 1503) facendo agire sull'acido gallico, l'acido solforico in presenza di acido piruvico o gliossilico. Anche quest'acido digallico dà un derivato pentacetilico, ma non si sdoppia di nuovo in acido gallico. A seconda di questa proprietà e del modo di formazione la concatenazione sembra compiersi tra i nuclei benzinici.

Scaldati con soluzione di acido arsenico questi acidi si sdoppiano in orcina ed anidride carbonica già prima di subire la concatenazione. Nell'ossicloruro di fosforo l'acido orsellico si scioglie facilmente. Verso 60° principia lo sviluppo di gas cloridrico e la soluzione gialla man mano si colora in bruno, violetto, verde e finalmente in azzurro carico. Decomposta coll'acqua ghiaccia, la soluzione depone un composto di color indago, insolubile in molti dei soliti solventi, ma assai solubile nell'acqua e nell'alcool. Queste soluzioni sono di un magnifico ed intenso colore indago. La soluzione acquosa al 20000^{mo} ha tuttora il colore di una soluzione concentrata di solfato ramico ed alla luce essa si mantiene tale per molto tempo. L'acido cloridrico od il cloruro di sodio precipitano il composto quasi completamente dalle sue soluzioni ed è appunto questo mezzo che servì nella purificazione. Anche molte volte sciolto e precipitato il composto non subisce alterazione.

La trasformazione dell'acido orsellico è quasi quantitativa. Il composto è abbastanza stabile, ma non si può ottenere in forma cristallina.

Secco sembra indago, ed assume anche quel lustro di rame quando i pezzi vengono fortemente compressi.

Il nuovo composto non è una semplice condensazione poliorsellica, ma ci entra anche il fosforo. Molte analisi ci volevano per stabilire la composizione, nelle quali fui con grande zelo assistito dal Dott. Piutti. Le analisi conducono alla espressione più semplice:



Calcolato	46,8 % C	12,1 P	3,5 H
trov. (media)	46,6 % C	12,14 P	3,75 H

La formazione però dall'acido orsellico con C_8 ed i derivati del composto rendono necessario di quadruplicare questa formola più semplice.

L'acido fosforsellico. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{O}_{24}$ si presenta perciò come 5 mol. di acido orsellico collegate da quattro residui fosforici, che probabilmente s'innestano nei nuclei benzinici o anche nei metili dell'acido orsellico.

I sali alcalini si sciolgono nell'acqua con colore violetto rossastro, i sali con i metalli pesanti sono precipitati pesanti violetti. Furono analizzati alcuni sali piombici.

Bollito coll'anidride acetica l'acido fosforsellico gonfia e si tra-

sforma in un derivato acetilico, insolubile nell'acqua e di colore violetto scuro quasi nero. L'analisi conduce alla formola :



È poco solubile nell'alcool con colore violetto.

Dalla soluzione potassica si può ripristinare l'acido fosforsellico. È stato analizzato un sale piombico violetto, che accennerebbe ad altri otto atomi d'idrogeno sostituibili.

L'acido fosforsellico non è molto solubile nell'anilina; ma la soluzione alcoolica piuttosto concentrata, bollita per qualche ora con eccesso di anilina, assume colore violetto scuro e rinchiude allora due anilidi, sciolti in parte nell'eccesso di anilina. Sovrasaturata con acido cloridrico la soluzione depone queste due anilidi. Il prodotto principale è una anilide violetta, solubile nello alcool con magnifico colore porpora. L'analisi diede la formola :



e un sale piombico violetto accenna in quest'anilide ad altri 9 atomi d'idrogeno sostituibili.

L'anilide quasi insolubile nell'alcool si forma in quantità assai minore. Essa si scioglie con colore porpora nell'ammoniaca acquosa e si precipita coll'aggiunta di acido cloridrico. A giudicare dal solo dosamento del fosforo, essa sembra rinchiudere almeno sei residui d'anilina.

La formola $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{I}}{\text{CH}_2}\overset{\text{III}}{\text{CH}_2}\overset{\text{V}}{\text{OH}}.\text{OH}$ dell'orcina non ammette che un solo isomerico dell'acido orsellico, l'acido paraorsellico. Quest'ultimo trattato coll'ossicloruro di fosforo si comporta in modo del tutto differente dell'orsellico. L'azione principia soltanto verso 85° e la soluzione si rappiglia alla fine in una gelatina verde. La decomposizione coll'acqua conduce ad un composto verde che rinchiude assai meno fosforo che non l'acido fosforsellico, ma più carbonio. È meno solubile nell'acqua e nell'alcool e la soluzione non ha carattere di materia colorante. Bollito coll'anidride acetica sembra subire una decomposizione più profonda.

Coll'anilina e coll'ammoniaca dà dei composti giallastri; insomma l'acido fosfoparorsellico diversifica in composizione e proprietà dell'acido fosforsellico.

Il tricloruro fosforoso dà pure coll'acido orsellico un composto fosforato, ma bianco e del tutto differente dall'acido fosfor-

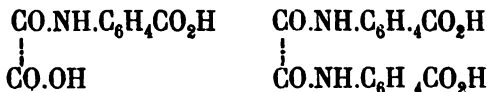
sellico. L'orcina trattata coll'ossicloruro di fosforo non genera nulla di simile.

Riservo a più tardi la discussione della costituzione degli acidi fosforsellici, la quale sembra essere analoga a quella dei composti fosforici di alcuni acidi inorganici polivalenti.

II. Sull'acido etilendibenzamico

di UGO SCHIFF e C. PARENTI.

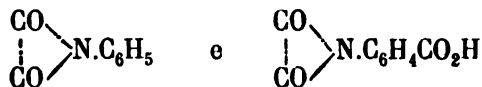
In una ultima mia comunicazione mi occupava degli acidi benzamossalici:



analoghi ai due composti anilici:



ma non si riusciva a preparare



La stessa analogia si verifica anche per i due radicali bicarbonici CH_2CH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$.

Venti anni or sono ottenni i due composti etilidenici, isomeri con i due derivati etilenici dell'anilina. Il derivato etilidenico che si forma di preferenza è analogo all'acido etilidenamidobenzoico, da me descritto alcuni anni or sono:

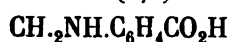


Coll'azione di un eccesso di anilina sul bromuro etilenico,

A. W. Hofmann ottenne di preferenza il composto $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

La ben pronunziata analogia che si verifica nei composti ora citati farebbe concludere che coll'azione dell'acido amido-

benzoico (1,3) sul bromuro etilenico si debba arrivare al composto

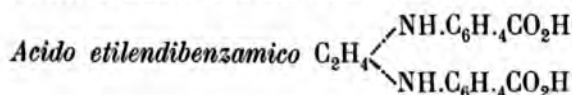


ciò che lo sperimento ha pienamente confermato.



Già P. Griess (1872) aveva accennato, che queste due sostanze agiscono fra di loro. Nell'occasione delle mie ricerche sui derivati aldeidici dell'acido amidobenzoico (1,3) avevo preparato un saggio del composto etilenico, ma senza analizzarlo. Soltanto nel corso dell'ultimo anno indussi il Dott. C. Parenti ad esaminare il detto composto.

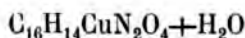
Una soluzione alcoolica saturata a bollire di acido amidobenzoico viene fatta bollire con bromuro etilenico durante un giorno in apparato a riflusso. Nell'evaporazione della soluzione rimane una massa cristallina, dalla quale l'acqua calda estrae l'acido non attaccato e grande quantità di bromuro amidobenzoico. La parte insolubile nell'acqua viene sistematicamente cristallizzata dall'alcool, il quale depone una prima sostanza, infusibile anche verso 300°, e quindi una polvere cristallina bianca, fusibile a 222°-225°, la cui analisi conduce alla formola dello



	I.	II.	III.	calcolato
C	63,87	64,01	63,78	64,00
H	5,49	5,50	5,38	5,33

La rendita è all'incirca del 30 % dell'acido adoperato. Il nuovo acido è quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool bollente, facilmente ed a freddo nell'ammoniaca acquosa, e si scioglie pure nell'acido cloridrico piuttosto concentrato.

Precipitando con acetato rameico la soluzione neutra del sale ammonico, si ottiene un sale rameico in forma di una polvere azzurra, la quale, dissecata sopra acido solforico, corrisponde alla formola.



Perde l'acqua a 100°. Fu trovato:

	I.	II.	calcolato
Cu O	20,65	21,29	20,95
H ₂ O	—	4,83	4,74

Il cloruro di nichelio dà col sale ammonico un sale verde-

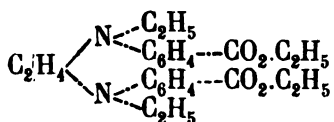
gnolo insolubile, mentre che l'anidobenzato ammonico non viene precipitato dal detto cloruro.

La prima frazione infusibile verso 300°, che si ottiene nella cristallizzazione sistematica del prodotto originale, è assai meno solubile nell'alcool e negli altri solventi. Le analisi di questa parte condussero ai valori seguenti:

	I.	II.	III.	media
C	65,70	65,65	65,55	65,63
H	—	5,60	5,37	5,48

Questa sostanza costituisce all'incirca la 4^a parte del prodotto totale e rappresenta certamente un acido etilenamidobenzico molto più condensato. D'altronde l'analisi non è sufficiente per stabilire la formola del composto, non mostrando i termini superiori di condensazione che differenze assai tenui di composizione tanto per il carbonio quanto per l'idrogeno.

Scaldando in tubo chiuso a 100° e per 10 ore la soluzione alcoolica di 1 mol. di acido etilenbenzamico, 4 mol. d'idrato potassico e 6 mol. di ioduro d'etile, si separa molto ioduro potassico. L'evaporazione della soluzione alcoolica conduce ad una massa sciropposa molto solubile anche nel cloroformio, ma che non cristallizza che dopo trattata coll'ammoniaca allungata, la quale scioglie una materia resinosa. Sciolto ora il residuo nell'alcool bollente si ottiene col raffreddamento dei prismi bianchi, sottili, fusibili a 98-100° e che mostrano ad ingrandimento delle forme geminate somiglianti a quelle del gesso. L'analisi conduce alla formola dell'etere dietilico dell'*acido etilendietildibenzamico*.



	trovato	calcolato
Carbonio	69,6	69,9
Idrogeno	7,9	7,8
Azoto	7,2	6,8

Quest'etere è poco solubile nell'etere etilico, quasi insolubile nell'acqua. Un tale composto dovrebbe potersi unire agl'ioduri alcoolici per condurre a composti analoghi alle betaine. Non è improbabile che il primo prodotto dell'azione dell'ioduro etilico sull'acido etilendibenzamico rinchiudesse già una tale combina-

nazione. Una prova fatta già coll'etere e l'ioduro metilico non ha sino ad ora condotto a risultati decisivi.

Le amidi degli acidi etilenamidobenzoici possono essere ottenute facendo agire il bromuro d'etilene sull'amidobenzamide in presenza di poco alcool.

Dal prodotto della reazione si estrae coll'acqua una grande quantità di bromidrato di amidobenzamide. Il residuo alquanto colorato rinchiude anche in questo caso almeno due sostanze di ineguale solubilità nell'alcool e nell'acido acetico.

Nè gli acidi etilenamidobenzoici, nè le amidi ottenute coll'amidobenzamide danno col furfuroil quella magnifica colorazione rossa, che tanto facilmente si ha cogli acidi amidobenzoici e colle loro amidi.

III. Derivati succinici della difenilamina

di ARNALDO PIUTTI.

L'anidride succinica agisce sulla difenilamina nella stessa maniera dell'anidride ftalica, formando cioè nella prima fase della reazione l'acido difenilsuccinammico, quindi il suo sale colla difenilamina, da cui nasce, per eliminazione d'acqua la *difenilaminsuccineina*.

Come l'anidride, agisce l'acido succinico. Fondendo in una storta a bagno di amianto una molecola di acido succinico con 2 molecole di difenilamina, si forma dapprima il succinato, che cristallizza col raffreddamento in lunghi aghi. Scaldando ulteriormente distilla acqua e assieme a questa una piccola quantità di anidridi succiniche.

Si mantiene ad una temperatura prossima all'ebollizione sino a che cessa lo svolgimento di acqua, allora si raffredda e si tratta con etere nel quale rimane insolubile la difenilaminsuccineina sotto forma di una polvere cristallina più o meno colorata a seconda della temperatura e della durata della reazione. Si purifica cristallizzandola dall'acido acetico o dall'alcool. Nel 1° caso si ottiene in laminette splendenti, nel secondo in aghetti brillanti; in entrambi i casi fonde a 234°. Questa succineina è meno solubile nei solventi ordinari della difenilaminftaleina. Colla potassa con-

centratissima bollente si decompone in difenilamina e acido succinico.

All'analisi dette i seguenti risultati:

I gr. 0,2245 di sostanza diedero gr. 0,656 di CO_2 e gr. 0,120 di H_2O .

II gr. 0,2520 di sostanza diedero gr. 0,7386 di CO_2 gr. 0,136 di H_2O .

III gr. 0,4166 dettero cc. 23,5 di azoto a $8^\circ,5$ e 757mm. = cc. 22,7 a 0° e 760 mm corr. = gr. 0,0285 di azoto, ossia in cento parti:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
				$\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{CO} \text{---} \text{---} \text{O} \end{array}$
C	79,68	79,90	--	80,0
H	5,93	5,99	—	5,71
N	—	—	6,84	6,66

Al residuo della soluzione eterea, contenente gli altri prodotti della reazione, viene aggiunta un'altra quantità di acido succinico e la mescolanza sottoposta di nuovo alla fusione. Dopo una ebollizione abbastanza lunga si ripete il trattamento eterico e si ricava così nuova quantità di succineina un pò più colorata della precedente.

Nel liquido eterico di un bruno carico, si trova poca difenilamina, ma invece una quantità notevole del difenilsuccinammato di questa base. Aggiungendovi ammoniaca acquosa e sbattendo a più riprese con forza, si separa facilmente la difenilamina, che entra nell'etere, dal sale ammonico dell'acido difenilsuccinammico che rimane nella soluzione acquosa. Se questa si decompone frazionatamente con un acido forte in modo di separare colle prime porzioni la materia colorante e resinosa, allora nelle successive si ottiene l'acido *difenilsuccinammico* quasi incolore. Questo acido è assai solubile nella benzina, meno nell'etere poco nell'acqua, solubilissimo invece nell'alcool; da una mescolanza di 1 p. di alcool e di 3 di acqua, cristallizza in grandi lamine rombiche, splendidi, fusibili a 119° .

Gr. 0,2585 di sostanza diedero: CO_2 gr. 0,6764; H_2O gr. 0,134; ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per
		$\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$
C	71,36	71,37
H	5,75	5,58

I sali alcalini di questo acido sono solubilissimi.

Il sale ammonico perde facilmente nell'evaporazione una parte dell'ammoniaca. Il sale di rame è un precipitato verde-chiaro, il sale di piombo-bianco, quello di cobalto roseo, quello di nichel verde pomo, il ferrico giallognolo, il ferroso giallo scuro.

Il sale d'argento, ottenuto per decomposizione del sale ammonico neutro col nitrato d'argento, è un precipitato bianco prima fioccoso, poi cristallino, che si scioglie leggermente nell'acqua. Nella calcinazione dà difenilamina e anidride succinica che reagiscono di nuovo fra di loro.

Gr. 0,450 di sale seccato a 100° dettero gr. 0,129 di argento ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{COOAg} \end{array}$
Ag 28.66	28,72

La difenilaminsuccineina si comporta coll'acido nitrico concentrato in un modo affatto simile alla corrispondente ftaleina. Vi si scioglie dando un liquido giallo che precipita coll'acqua. Il composto nitrico è solubile nell'acido acetico e nell'alcool. Se alla sua soluzione alcoolica si aggiunge potassa, si forma un sale violetto, stabile solo in questa soluzione. Coll'acqua si decompone in un sale potassico arancione che si scioglie a caldo nell'alcool allungato che cristallizza col raffreddamento in finissimi aghi.

Il cloruro fosforico agisce sulla succineina in un modo più energico e sembra anche più profondo che non sulla ftaleina; oltre ad ossicloruro fosforico si forma una notevole quantità di acido cloridrico. Non sono per anco riuscito a purificare i composti clorurati che nascono in questa reazione.

Anche l'etere succinico agisce sulla difenilamina formando alcool e difenilaminsuccineina.

L'eliminazione dell'alcool è però assai lenta e dopo lunga ebollizione (30 ore), dal prodotto assai colorato si ricava una quantità di succineina minore che non nella reazione fatta con quantità equivalente di acido succinico.

IV. Clorurazione e idrogenazione della difenilaminftaleina

di ARNALDO PIUTTI.

La difenilaminftaleina da me ottenuta direttamente coll'anidride ftalica (*Gazz. Chim. Ital.* XIII p. 542) si prepara convenientemente facendo agire un piccolo eccesso della base sopra il cloruro di ftalile greggio, ottenuto nell'azione di molecole uguali di percloruro di fosforo e di anidride ftalica (non acido), liberato semplicemente dall'ossicloruro col riscaldamento sino a 160°. La base agisce sul cloruro di ftalile con grande energia, bisogna però completare la reazione con graduale riscaldamento fin verso 140°, temperatura alla quale cessa lo sviluppo di acido cloridrico.

Dal prodotto della reazione si elimina l'eccesso di difenilamina mediante acido cloridrico concentrato, indi si fa bollire in una conveniente quantità d'alcool, in cui la ftaleina è poco solubile. Nella soluzione alcoolica insieme a difenilaminftaleina si trova un'altra sostanza che si separa con benzina e cristallizza dall'alcool in mammelloni bianchi fusibili a 179°. Questa sostanza, che rappresenta la metà circa del prodotto della reazione, non ho ancora sufficientemente studiato.

La difenilaminftaleina intimamente mescolata con 2 molecole di cloruro fosforico dà luogo verso 100° a reazione energica con sviluppo di una quantità di ossicloruro corrispondente a queste due molecole di percloruro e rinchiudente perciò i due atomi di ossigeno della ftaleina.

Durante la reazione si sviluppa una certa quantità di acido cloridrico.

Il prodotto liberato completamente da ossicloruro e sciolto nella benzina non cristallizza anche se la soluzione è molto concentrata, ma prodotti cristallini si formano per l'esposizione all'aria umida.

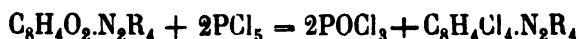
Se il residuo della soluzione benzinica si decompone lentamente col vapore acqueo dell'atmosfera o immediatamente con acqua, si ottiene un prodotto solido che sciolto nell'acido acetico bollente fornisce per raffreddamento una mescolanza cristallina, da cui con nuove cristallizzazioni si separano due corpi clorurati

l'uno meno solubile e fusibile dai 227° ai 229° l'altro più solubile e fusibile verso 138°.

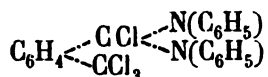
La prima di queste sostanze si presenta in prismi splendidi appiattiti contenenti acido acetico che perdono interamente scaldati da 100° a 110°. Si scioglie nell'etere e nell'alcool, assai bene nella benzina. L'analisi completa della sostanza priva di acido acetico conduce alla formola $C_{32}H_{16}Cl_2O_7 [N_8(C_6H_5)_{16}]$ in cui si osserva il singolare rapporto 1 : 4 fra il cloro e l'azoto.

	C	H	Cl	N	O
Trovato	79,43	5,16	3,66	6,24	5,51
Calcolato	79,70	4,98	3,68	5,81	5,81

Visto il fatto che nell'azione del cloruro fosforico sulla ftaleina si ricava ossicloruro, si può, dare per questa prima reazione la equazione seguente:

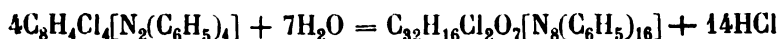


e per il composto tetraclorurato sarà più probabile la costituzione:



In questa equazione però non figura la piccola quantità di acido cloridrico il cui sviluppo potrebbe nondimeno contribuire ad una concatenazione.

Nella successiva azione dell'acqua quattro molecole del composto clorurato subirebbero l'azione di 7 molecole d'acqua per formare il composto analizzato.



Questo composto non permette l'introduzione di acetile. Colla potassa alcoolica si decompone in difenilaminftaleina, difenilamina, acido ftalico e un acido clorurato che fornisce un sale di rame amorfo di color verde chiaro.

Non si forma cloruro di potassio. Coll'acido nitrico concentrato esso dà, come la difenilaminftaleina, una sostanza nitrosostituita la quale si colora in violetto intenso colla potassa alcoolica.

Il secondo composto clorurato fusibile a 138° si ricava dalle acque madri acetiche del precedente. Cristallizza in rombi lucenti privi di acido acetico. È assai ricco di cloro.

Dall'analisi risulta che ne contiene il 57,87 per 100 e che non

lo cede neppure alla potassa fusa. È solubile in alcool, etere e benzina, insolubile, nell'acido solforico concentrato e caldo. Nella decomposizione ignea con carbonato sodico sviluppa odore simile al carbazol. Per mancanza di materiale non ho potuto fare altre prove.

Ricerche estese intorno all'azione del cloruro fosforico sopra amidi sostituite di acidi bibasici sono state pubblicate in questi ultimi anni da Wallach. Da esse risulta che composti clorurati di natura basica, nei quali cloro ed azoto stanno fra loro come 1 a 2, si sono potuti ottenere dai derivati bi e tri sostituiti dell'ossamide, quando però i gruppi sostituenti non erano *tutti aromatici*. Sui derivati tetrasostituiti (tetraetilossamide) e sulle basi non clorate del gruppo ftalico che annunzia di aver avuto, (Berichte; XIII, 521) da 4 anni a questa parte non ci ha dato, che io mi sappia, nessuna notizia.

Il comportamento del cloruro fosforico sulle ftaleine azotate è dunque diverso da quello su amidi simmetriche e mi riservo perciò di continuarne lo studio ed estenderlo anche sulle altre ftaleine da me anteriormente descritte.

Allo scopo di preparare un composto analogo alle ftaline ho sottoposto la difenilaminftaleina all'idrogenazione tanto coll'amalgama di sodio in soluzione acida alcoolica, quanto collo zinco e acido cloridrico in soluzione pure alcoolica, ma in tutte le prove fatte non avuto nessun corpo ben caratterizzato.

Nel corso di 24 ore, o anche più, la soluzione si colora prima in violetto, poi in azzurro; questa colorazione è dovuta a difenilamina libera che si poteva anche separare in sostanza.

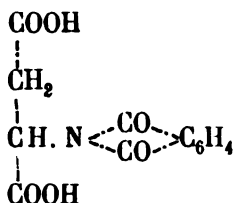
In alcuni casi osservai un debole odore simile a quello dell'etere benzoico. Supponendo la formazione di etere o-toluico, ciò che sarebbe stato assai dimostrativo per la costituzione di queste ftaleine, lo ricercai con ogni cura nei liquidi alcoolici senza però potervi riuscire (1).

(1) Per vedere come procede l'idrogenazione in un caso più semplice, cominciava dallo studiare l'idrogenazione della ftalimide collo zinco e acido cloridrico in soluzione alcoolica. Come prodotto della completa idrogenazione ottenni una sostanza il cui studio ho sospeso per la pubblicazione intanto intervenuta dei signori Graebe e Pictet sulla riduzione della metilftalimide. (Berichte. XVII. 1173.)

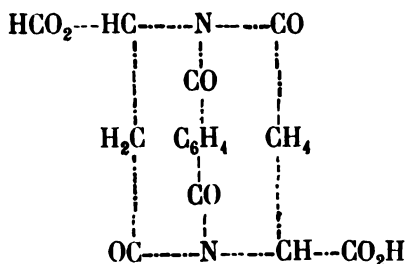
V. Sull'acido ftalilaspártico:

di ARNALDO PIUTTI,

L'anidride ftalica agisce sull'acido aspartico o sul suo cloridrato come sull'acido amidobenzoico, con eliminazione cioè di una molecola d'acqua e formazione dell'acido *ftalilaspártico*:



Esso si forma pure nell'azione dell'anidride ftalica sull'asparagina accanto ad altri prodotti. Fra questi merita di essere ora ricordato l'acido *ftalildiaspartico*:



che cristallizza dall'acqua bollente in prismi assai lucenti, contenenti acqua di cristallizzazione e fusibili dai 233° ai 234°.

L'acido ftalilaspártico cristallizza invece dall'acqua bollente in piccoli prismetti aggruppati, anidri, fusibili a 225°. Furono esaminati diversi sali e analizzato quello di rame che rinchiude 4 molecole di acqua di cristallizzazione.

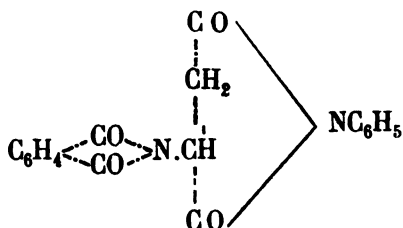
L'acido ftalilaspártico scaldato in tubo chiuso a 100° con acido cloridrico concentrato, si scinde nei suoi componenti.

Richiamo sin d'ora l'attenzione alla posizione relativamente differente dei due carbossili di questo acido.

Composti amidici derivati dalla soluzione di un solo carbossile non ho ancora potuto ottenere, nè per l'azione del calore sul sale ammonico dell'acido, nè per l'azione dell'ammoniaca sul suo etere etilico.

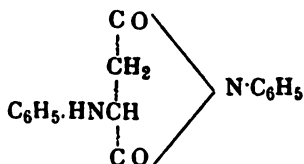
Nell'azione prolungata dell'anilina l'acido ftalilaspártico si de-

compone in fenilftalimide e acido aspartico, ma a seconda della durata della reazione, della temperatura e della quantità di anilina, si ottengono nel tempo stesso differenti quantità di *fenilimide ftalilaspartica*:

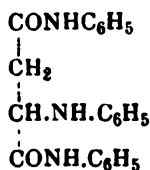


che cristallizza nell'acido acetico in piccoli aghetti lucenti fusibili dai 263° ai 264° (1).

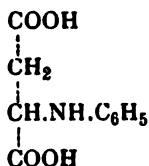
(1) In correlazione con questa sostanza stanno composti che nascono, facendo bollire a ricadere per molte ore asparagina finamente polverizzata con anilina anidra. Si elimina acqua ed ammoniaca e rimane un prodotto assai colorato dal quale, prima con etere indi successivamente per cristallizzazioni frazionate dall'alcool, si separano due sostanze: la meno solubile, in piccoli aghetti fusibili verso 209°, è la *fenilimide fenilaspartica*:



la più solubile in mammelloni fusibili dai 204° ai 206°, è la *dianilide fenilaspartica*:

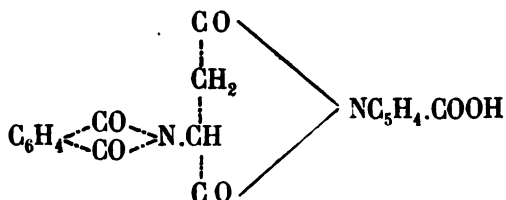


Questa sostanza bollita con potassa alcoolica anche diluita perde anilina e si trasforma nell'acido *fenilaspartico*



analizzato fino ad ora sotto forma di sale.

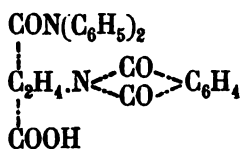
Questa sostanza fusa con acido amidobenzoico si comporta come le imidi sostituite, dando cioè anilina e l'acido corrispondente, l'acido *ftalilaspartamidobenzoico*:



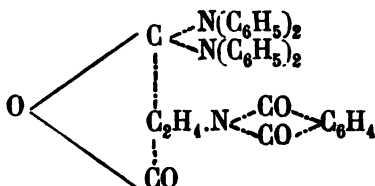
che fu analizzato sotto forma del sale d'argento.

Tutte due queste sostanze esistono in una sola modificazione perchè la sostituzione è avvenuta in entrambe i carbossili. Ma dove la differenza menzionata fra i due carbossili si manifesta in modo evidente è nell'azione della difenilamina sull'acido *ftalilaspartico*.

Nell'azione di una molecola della base sopra una molecola di acido si elimina una molecola di acqua e si forma la difenilamide *ftalilaspartica* ossia la *difenilasparagina ftalica* :



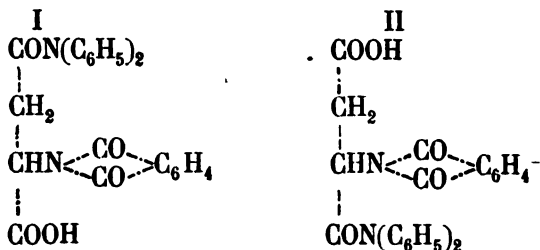
Per l'azione di due molecole della base sopra una molecola di acido con eliminazione di due molecole d'acqua, si forma invece la *difenilaminasparteinaftalica* :



Entrambe queste reazioni avvengono contemporaneamente nella fusione di una molecola di acido *ftalilaspartico* con due molecole di difenilamina anche se la temperatura non ha raggiunto i 190°.

A seconda che la sostituzione del gruppo difenilaminico av-

viene nell'uno o nell'altro carbossile la difenilasparagina ftalica esiste nelle due seguenti modificazioni isomeriche:



le quali contemporaneamente si formano nella medesima reazione.

Per separare questi due composti isomerici si scioglie il prodotto della reazione in pochissimo alcool. Si precipitano con ammoniaca acquosa la difenilamina e l'aspartaina che si tolgono poi completamente alla soluzione agitandola con etere. I sali ammoniaci, contenuti nel filtrato, si decompongono con acido acetico e gli acidi precipitati si cristallizzano frazionatamente dall'alcool.

Il meno solubile fonde verso 200° , il più solubile verso 112° perdendo acqua. Le analisi di entrambi corrispondono alla formola sopra citata, ma sino ad ora non ho potuto stabilire a quale delle due formole isomeriche ciascuno di essi corrisponda.

Ne descrivo intanto i caratteri differenziali:

Difenilasparagina ftalica
fus. a 112°

Sostanza idratata fusibile verso 112° , anidra fonde verso 180° .

Cristallizza in ciuffi di aghi incolori con 2 molecole di acqua, che perde a 100° .

Sale d'argento in fiocchetti che diventano cristallini col riposo (trov. 20,60 Ag).

Si decompone nell'azione dell'ammoniaca senza formare un sale stabile.

Difenilasparagina ftalica
fus. $203-204^\circ$

Sostanza anidra fusibile a $203^\circ-204^\circ$

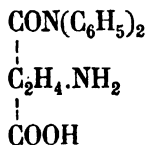
Cristallizza in prismi rombici geminati, che rifrangono fortemente la luce.

Sale d'argento in crosticine o mammelloni indistintamente cristallizzati (trov. 20,56 Ag)

Coll'ammoniaca acquosa o alcoolica dà un sale ammonico stabile anche a 100°

La decomposizione ora accennata dell'isomero fusibile verso 112°

con ammoniaca si riferisce alla formazione di ftalimide ammonica e della *difenilasparagina* :



che si presenta in mammelloni bianchi fusibili con decomposizione verso 230°. Questa sostanza forma sali instabili tanto cogli acidi quanto coll'ammoniaca; e un sale di rame amorfo, verde-chiaro, poco solubile nell'acqua.

Tentativi per ottenere pure questa sostanza in due isomeri, potrebbero condurre in seguito a maggiori schiarimenti sulla costituzione dell'asparagina naturale.

La porzione precipitata con ammoniaca dalla soluzione alcoolica del prodotto della reazione, si tratta con alcool o con etere, i quali ritengono in soluzione la difenilamina, mentre cristallizza la difenilaminasparteinaftalica in aghi splendenti.. Questa asparteina si dimostra tale colla formazione del composto nitrico che dà colla potassa alcoolica il sale violetto decomponibile coll'acqua.

Differenze riscontrate nei punti di fusione delle varie porzioni analizzate, mi indussero a studiare separatamente la formazione di questa asparteina partendo dalle due difenilasparagine ftaliche.

L' isomero che fonde verso 112°, mantenuto a 200° per 2 o 3 ore, dà una massa colorata, pastosa, che trattata con etere abbandona l' asparteina sotto forma di una polvere cristallina. Questa sostanza più volte cristallizzata dall'alcool si ottiene in lunghi aghi setacei che fondono dai 273° ai 274° e corrispondono bene all'analisi.

Mi sono convinto che l' altra difenilasparagina ftalica fusibile verso 200°, trattata nello stesso modo, dà parimenti un asparteina la quale per la piccola quantità che avevo a mia disposizione non ho per anco potuto ottenere con un punto di fusione perfettamente costante, e perciò devo lasciare indeciso se le due asparteine sono identiche o piuttosto isomeriche come porterebbe a supporlo l' isomeria delle due difenilasparagine ftaliche da cui prendono nascimento.

Sono attualmente occupato della preparazione di più grandi quantità di materiale per decidere questa questione che offre un particolare interesse anche da altri punti di vista.

**VI. Derivati amidobenzoici
dell'acido succinico, sebacico e ftalico;**

di GUIDO PELLIZZARI.

Nel volume XIV p. 226 della *Gazz. Chim.* il prof. U. Schiff descrive brevemente una serie di composti ossalamidobenzoici ed accenna nel tempo stesso a parecchie serie omologhe di questi composti. Dei composti che si riferiscono agli acidi superiori della serie ossalica egli non ha studiato che il comportamento dell'etere malonico. In ciò che segue darò un contributo alla cognizione dei prodotti tra l'acido amidobenzoico e gli eteri succinico e sebacico.

Facendo bollire a ricadere per due giorni una soluzione di 10 gr. di acido metaamidobenzoico in 20 cc. di etere succinico e 10 cc. di alcool, si depone a poco a poco una polvere cristallina bianca, mentre che un altro prodotto meglio cristallizzabile si ritrova per la maggior parte sciolto nel liquido misto. Evaporato questo liquido si sottomette tutto il prodotto della reazione ad una cristallizzazione dall'alcool bollente. Si separa così una polvere bianca cristallina che fonde verso 300° decomponendosi e che all'analisi si dimostra essere



composto già ottenuto da Muretow nel 1872. La formula fu confermata anche coll'analisi del sale di bario.

La parte più solubile nell'alcool vien cristallizzata alla fine dall'acqua bollente, dalla quale si ottiene in scagliette lucenti fusibili a 174°. Questo composto è



Quest'etere trattato coll'ammoniaca o coll'anilina conduce a due composti:



Benzamsuccinamide



Benzamsuccinanilide

L'amide si ottiene dapprima come sale ammonico solubile nell'acqua, dal quale si separa per l'aggiunta di acido cloridrico ;

essa cristallizza dall'alcool e fonde a 228-229°. L'anilide cristallizzata dall'alcool fonde a 252°. È da osservarsi che quando l'azione dell'anilina bollente dura qualche tempo allora si ha sdoppiamento dell'etere benzamsuccinico in alcool, succinanilide ed acido amidobenzoico, che in parte passa in amidobenzanilide.

Saponificando l'etere con acqua di barite e decomponendo il sale di bario con acido cloridrico si ottiene

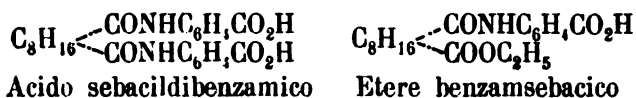


in bei prismi bianchi che fondono a 222-223°. Nella fusione stessa il composto cede una molecola d'acqua e si trasforma in



che non fonde che a 235°. Anche quest'acido era stato ottenuto da Muretovv (1) per fusione diretta dell'acido succinico coll'acido amidobenzoico; metodo di formazione, del quale profittai anch'io per avere un materiale di confronto.

L'etere sebacico, benché termine assai alto della serie, agisce sull'acido amidobenzoico essenzialmente come gli eteri inferiori. Si fa bollire per due giorni a ricadere una soluzione di 10 gr. di acido amidobenzoico, 30 cc. di etere sebacico e 10 cc. di alcool. Il prodotto della reazione viene al solito trattato con alcool col quale si separano i due prodotti



L'acido è una polvere bianca poco solubile nei solventi ordinari, fonde a 275° e forma cogli alcali dei sali solubili. Fu analizzato anche il sale di bario. L'etere cristallizza dall'alcool in scaglie splendide fus. a 146° ed è stabile fino sopra 200°. Il derivato baritico che venne pure analizzato si presenta in grandi lamine argente.

L'ammoniaca e l'anilina agiscono sull'etere benzamsebacico soltanto ad alta temperatura ed in queste condizioni non si ottiene né l'amide né l'anilide dell'acido benzamsebacico; ma il composto si sdoppia in acido amidobenzoico e in sebamide o sebanilide. Que-

(1) Berichte V, p. 330.

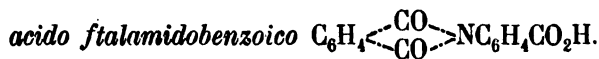
st'ultima che per riprova fu preparata anche coll'azione diretta dell'anilina sull'acido sebacico, cristallizza in scaglette argentee fusibili a 198°.

Dall'etere benzamsebacico fu ottenuto per saponificazione

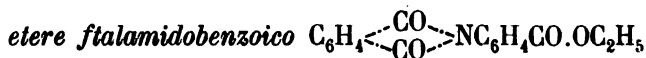


che dall'alcool acquoso cristallizza in prismi incolori fus. a 192-193°. Quest'acido come il sebacidibenzamico summenzionato viene anche ottenuto direttamente fondendo l'acido sebacico coll'acido amidobenzoico. Essi si separano molto bene per la loro differente solubilità nell'alcool.

L'etere ftalico non reagisce coll'acido amidobenzoico in presenza di alcool e bisogna quindi far agire le due sostanze senza l'intervento di un solvente. Il prodotto della reazione cristallizzato ripetutamente dall'alcool si mostrò sempre una mescolanza di più sostanze. Mediante la benzina invece si riesce a separare una parte assai poco solubile in essa da un'altra molto solubile; la prima cristallizzata dall'alcool fonde a 281-282° ed è niente altro che



La seconda sostanza parimente cristallizzata dall'alcool appare in bei aghi aggruppati fus. a 152°. Questa sostanza è insolubile in ammoniaca, e nella potassa acquosa si scioglie solo a caldo dando acido ftalamidobenzoico. All'analisi si dimostra essere



Questo etere si ottiene pure facendo bollire l'acido ftalamidobenzoico con etere ftalico o facendo passare una corrente di acido cloridrico in una soluzione alcoolica di quest'acido.

VII. Una riduzione particolare del cloruro di nitrobenzile;

di GUIDO PELLIZZARI.

Allo scopo di arrivare agli eteri nitrobenzilici delle ossibenzine feci agire il cloruro di nitrobenzile (1,4), preparato secondo le indicazioni di Strakosch (1), sull'idrochinone, sulla resorcina, sul pirogallol etc., nello stesso modo col quale avevo già ottenuto col cloruro di benzile gli eteri corrispondenti (*Gazz. Chim.* t. XIII 1883). I miei tentativi mi condussero in questo caso ad altri risultati. Tanto coll'idrochinone, colla resorcina, come col pirogallol si otteneva sempre una stessa sostanza cristallina. Il pirogallol specialmente producendola in maggior quantità, fu su questo composto che si rivolsero le mie ricerche.

In soluzione alcoolica il pirogallol e il cloruro di nitrobenzile in presenza di potassa reagiscono facilmente. Aggiungendo acqua ed estraendo coll'etere si ricava una sostanza bianca cristallina di odore molto gradevole, solubilissima nell'alcool e nella benzina, insolubile nell'acqua, fusibile a 54° , distillabile a 236° senza decomposizione, volatile anche a temperatura ordinaria e distillabile insieme al vapor d'acqua. Si può anzi separarla in questo modo assai meglio che non con l'etere.

All'analisi :

I. gr. 0,247 di sostanza dettero gr. 0,5538 di CO_2 e gr. 0,1208 di H_2O .

II. gr. 0,3924 di sostanza dettero 34 cc. di azoto a 8° e 759,5 mm. = cc. 33,008 corr.

La densità di vapore fu determinata col metodo di V. Meyer.

III. gr. 0,144 di sostanza spostarono cc. 23,2 di aria a $12^{\circ},5$ e 765 mm.

Tutte queste cifre corrispondono al nitrotoluene.

	Trovato p. %		Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
	I	II	
C	61,14	—	61,31
H	5,43	—	5,10
N	—	10,56	10,21

(1) *Berichte* 1873, p. 1056.

Densità di vapore

Trovato	Calcolato
III	
4,92	4,74

Oltre al nitrotoluene si ha un altro prodotto della reazione, che precipita in fiocchi bruni quando si neutralizza il liquido ed è simile ai prodotti d'ossidazione che dà il pirogallol in soluzione alcalina. Nei tentativi di purificazione di questa sostanza amorfa mediante estrazione con benzina, potei separare un corpo cristallino azotato fusibile a 180° , ma in così piccola quantità da non poterne fare neppure una combustione.

La reazione fra il cloruro di nitrobenzile e il pirogallol va benissimo anche in soluzione acquosa. Distillando il liquido dopo di averlo fatto bollire, a ricadere per circa due ore, si separa subito dal distillato il nitrotoluene cristallino in modo da poterne apprezzare sensibilmente la quantità. Con pesi eguali di pirogallol, cloruro di nitrobenzile e potassa ottenni così una rendita del 25 per % all'incirca rispetto al cloruro di nitrobenzile impiegato. Il pirogallol e il cloruro di nitrobenzile tanto in soluzione alcoolica che acquosa non reagiscono senza l'intervento di un alcali. Il cloruro di nitrobenzile e potassa senza il pirogallol conducono ad altri risultati, mentre del nitrotoluene non se ne ha che una traccia. Adoprando sempre per una stessa quantità di cloruro di nitrobenzile pesi molecolari eguali, o metà, o un terzo di pirogallol, si ha una rendita all'incirca proporzionale alla quantità di pirogallol impiegata. Dai fatti esposti mi sembra poter concludere che la produzione del nitrotoluene sta in istretto rapporto colla presenza di quantità maggiore o minore di pirogallol. Benchè non sia stato possibile ricavare dal prodotto della reazione nessun derivato nitrobenzilico del pirogallol, pure non sarebbe improbabile che si facesse in primo luogo l'eterificazione e che il nitrotoluene provenisse da una susseguente decomposizione di quest'etere. La decomposizione normale sarebbe la saponificazione che porterebbe quindi all'alcool nitrobenzico, il quale trovandosi in presenza di potassa potrebbe produrre nitrotoluene ed acido nitrobenzoico nello stesso modo che l'alcool benzilico in presenza di potassa dette al prof. Cannizzaro toluene ed acido benzoico (1).

Una tale serie di susseguenti reazioni, già poco probabili in

(1) Nuovo Cimento; anno 1855, p. 84.

se stessa è incompatibile coi fatti; giacchè non mi è stato possibile di riscontrare l'acido nitrobenzoico (1,4). Lasciando impregiudicata la questione, se eterificazione si abbia oppur no, mi sembra che la spiegazione del fatto debba in ultima istanza esser cercata nella grande ossidabilità del pirogallol quando è in presenza di un alcali. Nelle indicate condizioni quest'ossidazione si farebbe a spese dell'ossigeno dell'acqua, mentre il cloruro di nitrobenzile verrebbe ridotto dall'idrogeno. Questa spiegazione non esclude la possibilità di una precedente eterificazione. Un tale caso di ossidazione e riduzione a spese degli elementi dell'acqua non sarebbe il solo in chimica organica e trova forse un riscontro in fatti simili osservati per la prima volta dal prof. Cannizzaro nelle sue note ricerche sulla serie benzilica. Infatti nel passaggio dell'aldeide benzoica in alcool benzoico ed acido benzoico, nella citata trasformazione dell'alcool benzoico in toluene e acido benzoico ed in altre reazioni egli ebbe ad ammettere (2) come « materia organica, ossidandosi a spese dell'ossigeno dell'acqua determinasse l'idrogenazione di un'altra parte della stessa sostanza ». Nel nostro caso la simultanea ossidazione e riduzione sarebbe avvenuta con due sostanze differenti.

Se questa spiegazione era giusta allora anche l'acido digallico e l'acido gallico, sostanze molto ossidabili in soluzione alcalina, dovevano dare eguali risultati mentre che l'acido salicilico, pure ossiacido, ma non ossidabile, non avrebbe condotto al nitrotoluene. Fatte le relative prove cogli acidi gallico e digallico ottenni il nitrotoluene altrettanto bene che col pirogallol, mentre l'acido salicilico non ne diede che una traccia. Con questo, sta pure in relazione la quantità minore di nitrotoluene ottenuta coll'idrochinone e colla resorcina, sostanze assai meno ossidabili del pirogallol. È da notarsi come la riduzione non si estenda al gruppo NO_2 , che in altri casi viene facilmente ridotto.

(2) l. c.

Sull'etilfenolo

di GIORGIO ERBERA

Sin dal principio dell'anno scorso tentai di estendere all'alcool etilico la reazione per la quale Liebmann (1) era riuscito ad ottenere fenoli superiori da un miscuglio di fenolo ordinario e degli alcoli isobutilico, amilico e benzilico in presenza di cloruro di zinco, e scopo di questa ricerca era non solo la preparazione dell'etilfenolo, ma anche lo studio del meccanismo della reazione.

Difatti il Liebmann ammette, e con ragione, che i fenoli si producano in questo caso per sostituzione diretta dell'idrogeno del nucleo per mezzo dei radicali alcoolici, senza che si formino gli eteri come prodotto intermedio. siccome però d'altra parte i detti eteri accompagnano costantemente i fenoli (2) voleva ancora esaminare come varia il rapporto tra le quantità di fenoli e di eteri col variare della quantità di cloruro di zinco e della temperatura.

Queste ricerche rimasero inedite perchè incomplete e quindi ritenute di poca importanza, ora però credo conveniente dire qualche parola sul tentativo di preparazione dell'etilfenolo poichè H. Auer nel fascicolo 6° del *Berichte* (XVII, p. 669) ha pubblicato una memoria sullo stesso argomento, la quale sfuggita sin oggi alla mia attenzione, merita, secondo me, degli appunti.

Scaldando per tre o quattro ore in un pallone connesso con refrigerante ascendente un miscuglio di 1 parte di alcool etilico assoluto, con 2 di fenolo puro (quantità equimolecolari) e 2,3 o 4 parti di cloruro di zinco fuso, commerciale, la temperatura massima raggiunta dal liquido fu rispettivamente di 147°, 160°, 163°, e soltanto in quest'ultimo caso si ottennero quantità apprezzabili di fenoli superiori e di eteri. Quando invece di operare alla pressione ordinaria si fissava all'estremità aperta del refrigerante un tubo immerso per circa 40 centimetri nel mercurio in modo di avere nell'apparecchio un corrispondente aumento di pressione,

(1) *Berichte d. R. chem. Gesellschaft* XIV 1842, XV 150.

(2) Anche impiegando cloruro di magnesio invece che cloruro di zinco, insieme ai fenoli si formano gli eteri (Mazzara, *Gazz. Ch.* t. XII, 167, 332, 505).

allora impiegando, 1 parte d'alcool, 2 di fenolo e 4 di cloruro di zinco, la temperatura massima del liquido arrivava a 181° e si otteneva buon rendimento in fenoli ed eteri, rendimento che aumentava ancora impiegando 6 parti di cloruro di zinco, nel qual caso, sempre sotto la pressione di 40 centimetri di mercurio, la temperatura massima saliva fino a 191° .

Il prodotto della reazione lavato con acqua ed acido cloridrico, veniva trattato con potassa diluita la quale lasciava indisciolti gli eteri formatisi; dalla soluzione alcalina soprasaturata con un acido, si separava un liquido oleoso costituito dai fenoli; questo veniva asciugato su cloruro di calcio e sottoposto a distillazione frazionata. Oltre a fenolo ordinario inalterato si ottenevano così porzioni bollenti fra 190° - 240° , fra le quali le più abbondanti erano sempre quelle da 204 - 207° , 207 - 211° , 211 - 215° , ma non si poté mai avere un prodotto bollente a temperatura costante.

Del liquido 207 - 211° si preparò il derivato acetilico che bolle a 223 - 226° e dall'analisi del quale si ottennero numeri concordanti con quelli richiesti dall'acetilderivato d'un etilfenolo.

Da gr. 0,3715 di sostanza si ebbero gr. 0,2583 di acqua e gr. 1,0018 di anidride carbonica.
e su cento parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$
C	73,54	73,17
H	7,72	7,32

Le porzioni 204 - 207° e 211 - 215° furono invece trasformate separatamente in etere etilico che bolle verso i 200° e che per ossidazione con permanganato potassico diede *principalmente* acido etilparaossibenzoico (fus. 195°) insieme ad altri acidi fondenti a temperatura più bassa e che non potei caratterizzare.

Finalmente una parte del liquido 207 - 211° , fu trasformata in solfacido, il cui sale baritico neutro diede la reazione di Baumann (1) comune soltanto al paraetilfenolo e al paracresolo.

Da tutto questo si deve argomentare che le tre porzioni bollenti fra 204° e 215° sono dei miscugli fra i quali predomina il paraetilfenolo (α -etilfenolo), e che insieme ad esso si trovano con grande probabilità gli altri etilfenoli isomeri, i quali impediscono al primo di cristallizzare, che all'ossidazione con permanganato

(1) Zeitschrift für physiologische Chemie IV, 313.

potassico danno gli acidi fondenti a più bassa temperatura dell'etilparaossibenzoico, e che non si possono separare per distillazione frazionata (1).

Le porzioni bollenti al disopra di 215° contengono probabilmente fenoli a più di otto atomi di carbonio.

Per ciò che riguarda gli eteri formatisi nella reazione e separati per mezzo della potassa, furono anch'essi esaminati e distillano in limiti assai estesi di temperatura (fino a 280°); basti qui l'accennare che la porzione da $200-210^{\circ}$ sottoposta ad ossidazione con permanganato potassico si comportò come l'etere del quale sopra è parola e che fu preparato direttamente dalle porzioni dei fenoli bollenti da $204-207^{\circ}$ e da $211-215^{\circ}$.

Heinrich Auer, nella sua memoria sopra citata, dice di ottenere una parte insolubile ed una solubile nella potassa diluita la quale passa alla distillazione sempre e quasi tutta fra 191° e 215° ; aggiunge che le diverse porzioni raccolte ad intervalli diversi di temperatura hanno la stessa composizione, quella cioè dell'etilfenolo. Conchiude perciò che questo liquido bollente da $191-215^{\circ}$ (densità 1,049 a 14° C) è una specie chimica unica, che non bolle a temperatura costante *per cause esterne* e che egli suppone identica al β -etilfenolo di Beilstein e Kuhlberg (2).

La parte insolubile nella potassa distilla quasi tutta da $195-225^{\circ}$, ha la densità 0,986 a 14° C ed è secondo Auer l'etere etilico del β -etilfenolo.

A me pare fuor di dubbio che se i liquidi da me studiati e che bollivano fra quattro gradi, erano, come ho dimostrato, dei miscugli, a forziore lo deve essere quello di Auer bollente fra 191 e 215° , e non è perciò necessario ricorrere *a cause esterne* per giustificare l'incostanza nella temperatura di ebollizione, incostanza che si riscontra del resto anche nell'etere ($195-220^{\circ}$).

Mi pare inoltre si debba concludere che il prodotto bollente a $191-215^{\circ}$ di Auer contiene principalmente l' α -etilfenolo e non il β -etilfenolo.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Settembre 1884.

(1) Fittig e Kiesow-Annalen der Chemie und Pharmacie CLVI 251.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie CLVI, 211.

Composti di platino e di arsenico.

di D. TIVOLI.

I fatti che si conoscono intorno all'azione dell' *idrogeno arseniato* sopra soluzioni di sali metallici sono pochi e non bene studiati. Per quanto riguarda il *cloruro platinico* gli autori annunziano che i sali di platino si comportano coll' idrogeno arseniato come quelli d' argento, lasciando libero il metallo (Wurtz fasc. 3° p. 369).

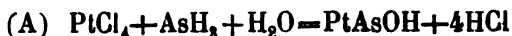
Per avere AsH_3 puro ho preferito il processo della riduzione dell'acido arsenioso coll'idrogeno nascente. Col mezzo di una serie di tubi ad U e di burette, contenenti alcuni, soluzione cloridrica di anidride arseniosa e altri soluzione di potassa caustica, riascii ad ottenere una corrente rapidissima di AsH_3 , misto com'è noto, a idrogeno libero, ma privo affatto di PhH_3 e di H_2S .

Due grammi di platino spugnoso e purissimo furono trasformati in tetracloruro neutro e disciolti in 60 cc. di acqua distillata: nella soluzione feci gorgogliare l'idrogeno arseniato.

Dopo pochi minuti il liquido intorbida e lascia depositare da principio delle pagliette nere e lucenti. A poco a poco il precipitato si fa sempre più voluminoso e diventa pulverulento, finchè prima di due ore, operando nelle dovute condizioni, esso si depone in fiocchi, lasciando il liquido sovrastante del tutto incolore e limpido. A questo punto la precipitazione del platino è *completa*.

Molte prove di analisi dimostrano che il precipitato ha la composizione espressa dalla formola PtAsOH : egli è perciò un *idrosiarseniuro di platino*, o colla vecchia denominazione un arseniuro di platino idrato.

La reazione accade senza precedente riduzione del PtCl_4 in PtCl_2 , e secondo questa equazione:



La preparazione di questo corpo riesce meglio e più sollecitamente quando si sciolgono in 60 cc. di H_2O , gr. 2 di metallo ridotto sotto forma di PtCl_4 . È necessario che la corrente di AsH_3 sia rapidissima. Facendo passare la corrente di AsH_3 in una soluzione di cloruro platinico molto concentrata (gr. 2 di Pt e 30 cc.

di H_2O) la precipitazione ha luogo assai più lentamente, ma l'arseniuro si ottiene sotto forma di minutissime pagliette nere e splendenti, che si conservano tali anche dopo essiccamento.

Il precipitato non deve essere lavato con acqua nè con alcool, al contatto dei quali lentamente si decompone perdendo dell'arsenico. Esso può essere condotto a secco nel vuoto senza alcun inconveniente, purchè l'orlo della campana sia lubrificato con sostanze grasse: adoperando la vasellina, al momento dell'entrata dell'aria nel recipiente è sempre avvenuta la combustione rapida e spontanea dell'arseniuro, che si trasforma in fumi bianchi di anidride arseniosa e in spugna di platino. Il fatto molto probabilmente ha per causa la presenza di carburi di idrogeno volatili nella vasellina e la porosità dell'arseniuro.

L'arseniuro di platino può essere altresì disseccato fra 120 e 130° senza provocare in esso alcuna alterazione.

Questo corpo così ottenuto è una polvere nera finissima ed avida quanto mai dell'umidità: è insolubile nell'acqua, ma in essa patisce una lenta decomposizione cedendo all'acqua stessa tracce ragguardevoli di arsenico. L'acido cloridrico diluito induce in questo corpo una leggera decomposizione; l'acido concentrato e bollente lo decompone più presto, ma in modo incompleto e rimane una polvere nera con minore quantità d'arsenico, ma di composizione variabile.

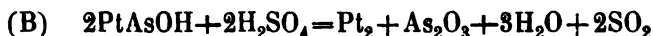
L'acido nitrico fumante non l'intacca che debolmente a freddo e poco a caldo.

Altrettanto fa l'idrossido di potassio.

L'acqua regia discioglie a caldo l'arseniuro di platino senza lasciare residuo. Evaporata la soluzione si ottiene un liquido sciropposo di colore giallo aranciato in cui l'arsenico è ridotto al massimo grado di ossidazione.

L'*acido solforico concentrato* alla temperatura ordinaria non altera l'arseniuro di platino; a *caldo* lo decompone *rapidamente e completamente* con sviluppo di anidride solforosa.

La reazione ha luogo secondo la seguente equazione:

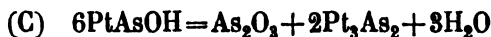


Il platino rimane tutto isolato allo stato di *nero di platino*.

Nel liquido filtrato non si riscontrano nemmeno tracce di metallo e tutta l'anidride arseniosa formatasi vi rimane disciolta.

L'arseniuro di platino riscaldato ad alta temperatura in corrente di anidride carbonica pura e secca si scompone, e si tra-

sforma in un nuovo *arseniuro di platino* Pt_3As_2 nel modo espresso dall'equazione :



Finalmente PtAsOH riscaldato all'aria per lungo tempo ad altissima temperatura si decompone, perde tutto l'arsenico, l'ossigeno e l'idrogeno, e resta platino puro e spugnoso.

Per operare l'analisi dell'arseniuro di platino PtAsOH tentai dapprima la fusione con nitrato e carbonato sodico, ma non ottenni risultati esatti e concordanti.

Provai ancora di sciogliere l'arseniuro in acqua regia per precipitare poi il platino in forma di cloroplatinato potassico, e nel liquido filtrato, l'arsenico sotto forma di trisolfuro. Ma insieme al cloroplatinato osservai moltissimi cristalli rossi, aghiformi contenenti arsenico e platino, i quali con molta probabilità sono di *arseniato di platino*.

Il mezzo più acconcio ed esatto per l'analisi dell'arseniuro di platino PtAsOH è quello fondato sull'azione che su di esso esercita l'acido solforico a caldo.

Con 60 cc. di soluzione di PtCl_4 contenente gr. 2 di Pt preparai l'*arseniuro*, il quale disseccato completamente a 130° pesò gr. 2,9310 (invece di gr. 2,9304 corrispondenti al dato teorico).

Questo corpo fu scaldato per mezz'ora con 20 cc. di H_2SO_4 puro e concentrato. Dopo raffreddamento aggiunsi acqua e feltrai con carta Berzelius lavata all' HFl . Il nero di platino fu lavato a lungo con acqua bollente, disseccato e calcinato al rosso assieme al filtro, entro crogiuolo di platino: diede il peso primitivo di gr. 2. Al liquido filtrato aggiunsi alcune gocce di HCl e feci passare in esso una corrente di H_2S per lungo tempo, alla temperatura di circa 60° . Dopo 24 ore il trisolfuro di arsenico fu raccolto, lavato con soluzione di H_2S e disseccato a 100° . Ottenni in tal modo gr. 1,2432 di trisolfuro corrispondenti a gr. 0,7580 di arsenico.

Per determinare il volume dell'anidride solforosa di una quantità determinata di arseniuro, mi sono valso dell'apparecchio immaginato dal Dr. A. Cavazzi per una ricerca analoga sul *fosfuro di platino* (atti della Reale Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna: serie IV, t. IV, p. 340, anno 1883).

Essendo vera l'equazione (B) da gr. 0,4 di arseniuro doveva ricavare 30,8 cc. di SO_2 ; ne ottenni invece 31,4.

Si hanno dunque i dati seguenti:

Platino gr. 2,0000	Pt 197,7
	ossia
Arsenico » 0,7580	As 74,928

cioè platino ed arsenico stanno fra loro in rapporti ponderali corrispondenti ai loro pesi atomici.

Il trisolfuro di arsenico fu trasformato con HAzO_3 in acido arsenico e questo precipitato col reattivo triplo ($\text{AzH}_3, \text{AzH}_4\text{Cl}, \text{MgCl}_2$). Ottenni gr. 1,9163 di arseniato ammonico-magnesiaco, corrispondenti a gr. 0,7564 di arsenico, il quale risultato concorda pressochè esattamente con quello del trisolfuro.

Restava a completare l'analisi dell'arseniuro di platino rispetto agli altri elementi. Al quale intento scaldai ad alta temperatura entro tubo di vetro in corrente di anidride carbonica pura e secca gr. 1,4654 di arseniuro disseccato a 130° e contenenti gr. 1 di platino.

L'arseniuro si gonfia e si scompone con rapidità formando *anidride arseniosa* ed *acqua*, che si condensano nelle parti più fredde del tubo, senza svolgimento di gas.

Rimase nel tubo gr. 1,2525 di una massa fusa, bianca splendente e d'aspetto metallico.

Per analizzare questo nuovo corpo mi sono servito dell'acido solforico puro e bollente, come nell'analisi dell'arseniuro idrato.

Ecco i risultati :

Platino gr. 1,0000		Pt 197,7
	corrisp. a	
Arsenico » 0,2524		As 49,899
	<hr/>	
» 1,2524		

Essendo $50 \frac{2}{3}$ del peso atomico dell' arsenico, la composizione di questo corpo corrisponde alla formola Pt_3As_2 : invece di 75 di As (peso atomico si ha coll'esperienza 74, 848).

L'anidride arseniosa che si svolge durante l'operazione fu raccolta con cura, disciolta nell'acido cloridrico e precipitata con H_2S in forma di trisolfuro.

Questo pesò gr. 0,2071 corrispondenti a gr. 0,1667 di As_2O_3 e a gr. 0,1268 di As.

D'altra parte si ottiene un numero quasi identico (cioè gr. 0,1266

invece di gr. 0,1268) sottraendo dal peso dell' arsenico totale di PtAsOH (contenente gr. 1 di Pt) quello dell'arsenico di Pt_3As_2

La equazione seguente comprende e spiega i fatti precedenti:



In un 2° esperimento, con eguale quantità di sostanza raccolti insieme anidride arseniosa ed acqua in tubo pesato contenente cotone e cloruro di calcio. Dall'aumento di peso del tubo, sottratta l'anidride arseniosa, ebbi gr. 0,0460 di H_2O invece di gr. 0,0455 richiesti dall'equazione (C).

Laboratorio di Chimica Inorganica della R. Università di Bologna 1884.

Sull'etere acetil- β -imidebutirrico, dalla condensazione di etere acetacetico ed acetamide;

di F. CANZONERI e G. SPICA.

Tra i varii tentativi da noi fatti per ottenere dall' acetamide e l'etere acetacetico il prodotto di condensazione corrispondente a quello che fornisce la formamide, da noi recentemente descritto (1), furono scaldati in apparecchio a ricadere, sotto la pressione di 40 mm. di mercurio e per 4 ore, le quantità di acetamide ed etere acetacetico corrispondenti ad una molecola della prima per due del secondo, in presenza di una quantità di cloruro di alluminio non superiore a mezzo grammo.

Distillando il prodotto della reazione, abbiamo raccolto fino a 200° dell'etere acetacetico inalterato, ed a temperatura vicina ai 225°, che non abbiamo precisato, un liquido come l'acqua, che pel riposo di 24 ore si è rappreso in cristalli bianchi e trasparenti.

Raccolta sopra un filtro e spremuta tra carta questa nuova sostanza venne purificata per cristallizzazione da un miscuglio di acqua ed alcool.

Si depone allora in lunghi e duri aghi che si fondono esattamente a 64-65°, sono insolubili nell'acqua fredda, ma si sciolgono nella bollente senza alterarsi, come pure sono solubilissimi in alcool ed etere.

(1) *Gazz. ch. it.* t. IV, 448.

Questa sostanza contiene azoto ed all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2436 di sostanza bruciata con ossido di rame ci hanno fornito gr. 0,5460 di CO_2 e gr. 0,199 di H_2O .

II. Gr. 0,287 di sostanza fornirono cc. 21,5 di N ($P=761$ mm $t=15,3^\circ$).

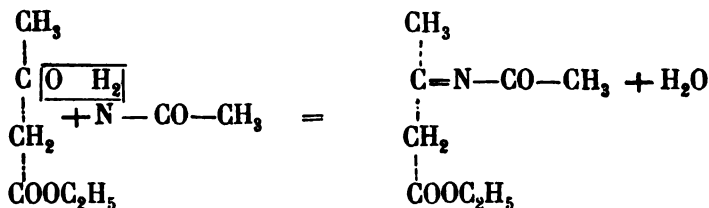
Cioè contiene per 100:

Carbonio	56,61
Idrogeno	8,40
Azoto	8,77

Questi risultati conducono alla formola grezza $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$, per la quale si calcola per 100:

Carbonio	56,14
Idrogeno	7,60
Azoto	8,20

Tale composizione centesimale, insieme ai caratteri chimici della sostanza, non lasciano alcun dubbio ch'essa rappresenti il prodotto della eliminazione di una molecola di acqua tra l'etere acetacetico e l'acetamide



cioè l'acetilderivato dell'etere *paraamidoacetacetico* di Precht e Duisberg (1) o meglio dell'etere β -*imidobutirrico*, secondo la sua costituzione (2).

Nel comportamento verso gli acidi e le basi forti questa sostanza conferma la costituzione attribuitale. Essa infatti mentre è una base molto debole, scaldata cogli acidi concentrati o con soluzione di KOH, fornisce etere β -*imidobutirrico* e dell'acido acetico, e in una seconda fase dell'ammoniaca.

Palermo. Laboratorio di Chimica, novembre 1884.

(1) Berichte XI, 1193—Ann. 213, 166.

(2) Knorr, Berichte XVII, 1635.

Sull'*Adonis Cupaniana*.

Ricerche di V. CERVELLO.

Nei luoghi erbosi della regione marittima di Sicilia cresce abbondante un'erba della famiglia delle ranunculacee, che il *Gussone* descrisse e chiamò *adonis cupaniana*, ritenendola una specie differente dall'*aestivalis* Linn., i cui semi nel margine superiore e interno sono bidentati; dalla *flammea* Linn., che differisce per l'abito delle foglie e la figura dei petali. L'*adonis cupaniana* si ravvicina di più all'*intermedia* Webb e Berthel., sebbene esistano delle piccole differenze poichè nella nostra specie i petali sono piani, i semi non tetragoli, nè provvisti alla base del dente acuto di due denticelli; accorda invece, secondo il *Gussone*, la descrizione della *cupaniana* con quella data dal *Moris* per l'*aestivalis* però il *Moris* ebbe il torto di riunire in una, diverse specie.

L'*adonis cupaniana* è annua, ha fiore solitario di un color rosso vivace, fiorisce da febbraio ad aprile ed è intesa da noi col nome di *fiore di marzo* o di *S. Giuseppe*; non se ne fa alcun uso e i contadini ne conoscono il potere tossico. Non avendola ancora nessuno esaminata tanto nella composizione chimica, che nel modo di agire sull'organismo animale, volli intraprenderne lo studio e vedere quali relazioni chimiche e farmacologiche passassero tra la parte attiva di essa e l'adonidina da me ottenuta dall'*adonis vernalis*, specie che non cresce nelle nostre parti.

Nello scorso aprile, cioè nell'epoca della fioritura, raccolsi una buona quantità dell'erba in contrada *S. Lorenzo ai Colli* e per essere anzitutto sicuro della sua tossicità, preparai una piccola quantità di infuso e ne iniettai alcune gocce a una rana, che morì dopo alcune ore. Indi seccai accuratamente la pianta, poichè allora non mi era possibile continuare il lavoro, che ripresi dopo qualche tempo.

Fu adoperato lo stesso metodo di preparazione della adonidina (1): si sponga l'erba con alcool a 50°, si precipita con acetato basico di piombo, si filtra e il filtrato si svapora a b. m. sino a

(1) *Sul principio attivo dell'adonis vernalis*, arch. p. le sc. mediche vol. V, n. 9.

consistenza di sciroppo, il residuo è trattato con soluzione concentrata di acido tannico e alcune gocce di ammoniaca; il precipitato raccolto su filtro si lava con poca acqua e si decompone con ossido di zinco, si riprende con alcool assoluto e si purifica per mezzo di precipitazioni frazionate con etere. Si ottiene così una sostanza amorfa, incolore, di sapore amaro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool. Pei particolari si veda la memoria citata.

L'azione di questa sostanza è molto caratteristica e diretta specialmente sul cuore; quest'organo nella rana presenta le seguenti modificazioni: rinforzo della sistole in principio, con leggiero aumento della diastole, indi intermittenza nelle diastoli ventricolari, movimenti peristaltici del cuore, infine, qualora la dose sia mortale, arresto di quest'organo in forte sistole.

Caratteristiche sono anche le modificazioni, che la sostanza ottenuta fa subire alla circolazione sanguigna nei mammiferi; la pressione arteriosa (conigli) s'innalza, il numero dei battiti cardiaci diminuisce, però in uno stadio più inoltrato dell'avvelenamento il numero dei battiti aumenta molto, l'azione cardiaca si fa irregolare, restando sempre elevata la pressione, che infine cade rapidamente fino all'ascissa, arrestandosi il cuore.

Si scorge facilmente come l'azione, che ho descritto è la stessa di quella dell'adonidina, di modo che si può affermare che l'*adonis cupaniana* fa parte del gruppo farmacologico della digitale; oltre a ciò si può anche dire che il principio attivo di questa pianta è probabilmente identico all'adonidina ottenuta dall'*adonis vernalis*, e questa proposizione è appoggiata dal fatto che le due sostanze hanno sugli animali un'azione simile e provengono da due piante appartenenti allo stesso genere botanico. La sicurezza però di tale supposta identità si potrà solo avere dopo che su di essa, ottenuta in quantità sufficiente, si potrà fare uno studio chimico.

L'adonidina nell'*adonis cupaniana* è contenuta in tutte le parti della pianta, infatti gli infusi fatti separatamente colle radici, coi fiori, e col resto riuscirono sempre attivi.

Il metodo di preparazione adoperato non è però esente da qualche imperfezione, la quantità di principio attivo che si ricava è troppo piccola, e ritengo che nel corso dei vari trattamenti se ne debba decomporre una buona porzione. L'adonidina infatti in presenza degli acidi diluiti si decompone a caldo in glucosio e in una sostanza amorfa, che non presenta reazione di glucoside; questa volta potei avere un po' di questo prodotto di decomposizione e mi bastò per accusarmi che esso agisce in modo analogo al glucoside da cui proviene.

Essendo dunque così piccola la quantità di parte attiva, che ottenni da parecchi chilogrammi di erba, tanto che mi bastò appena per conoscerne l'azione fisiologica, non mi fu possibile farvi uno studio chimico; a questo scopo sto continuando il lavoro operando altrimenti, cioè adoperando il metodo di preparazione proposto da *Palm* pei glucosidi della digitale (1). Questo metodo è basato sulla proprietà che ha l'acetato di piombo insieme all'ammoniaca alcoolica di precipitare tali glucosidi.

Questi primi risultati mi autorizzano intanto a proporre in terapia l'uso dell'*adonis cupaniana*, utilizzandosi così questa pianta rimasta finora inutile, anzi nociva alla cultura. Non è qui il caso di estendermi sulle sue indicazioni terapeutiche; sono in genere quelle stesse della digitalina, il cui uso va mano mano restringendosi a causa della sua azione cumulativa. Vi sono parecchi altri glucosidi, che spiegano la stessa azione come l'apocinina, la strofantina, la convallamarina, l'elleborina, l'evonimina, la scillaina ecc. fra questi è importante l'adonidina, la quale, non accumulandosi nell'organismo, si può maneggiare senza alcun pericolo; fatto che comincia mano mano a essere apprezzato, tanto che si adopera già anche in Palermo non il principio attivo di difficile estrazione, ma l'infuso di *adonis vern.*; però questa pianta non vegeta nel nostro clima e per ora si trova raramente in commercio; è molto agevole quindi sostituirla colla *cupaniana*, da raccogliersi in marzo o aprile e da prescriversi nelle stesse dosi e nella stessa forma farmaceutica della *vernalis*. Si farà uso della pianta intera, contenendo tutte le sue parti il principio attivo.

Palermo, dicembre 1884. Gabinetto di materia medica dell'Università.

(1) *Ueber eine methode der Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleïns und Digitins*, Zeitschr. f. anal. chem. von Fresenius, anno 23, p. 22.

**Sull'etere cumilico e sulla preparazione
dell'alcool cuminico;**

di M. FILETI.

Preparando l'alcool cuminico per l'azione della potassa alcoolica sull'aldeide corrispondente, spesse volte non riuscivo ad avere il prodotto cercato, ottenendo invece un liquido bollente ad elevata temperatura; ecco le condizioni nelle quali operavo: scaldavo per un' ora in apparecchio a riflusso gr. 50 di aldeide cuminica purissima con 4 a 5 volumi di soluzione alcoolica di idrato potassico fatta nel rapporto di 1 parte in peso di quest'ultimo per 3 di alcool ordinario, lasciavo raffreddare, aggiungevo acqua e distillavo in una corrente di vapore d'acqua; dalla soluzione potassica restata nel pallone precipitavo l'acido cuminico formatosi (che ottenni sempre in quantità quasi teoretica) mentre per mezzo di ripetuti trattamenti con etere estraevo dal liquido distillato l'alcool cuminico; dopo avere scacciato via l'etere dalla soluzione eterica e lasciato il residuo per uno o due giorni in contatto con soluzione concentrata di bisolfito sodico per allontanare quel po' di aldeide sfuggita all'azione della potassa, estraevo l'alcool cuminico con etere allontanando in seguito di nuovo il solvente dopo aver lavato la soluzione eterica un paio di volte con acqua ed averla asciugata su cloruro di calcio: distillando il residuo ottenni rare volte alcool cuminico; invece si osservava quasi sempre che, per l'azione del calore, il liquido limpido contenuto nel palloncino a distillazione si intorbidava separandosi abbondante quantità di acqua, e, dopo che questa era distillata, il termometro saliva rapidamente e verso i 350° passava un liquido oleoso che, come poteva prevedersi, doveva risultare dall'alcool cuminico per eliminazione d'acqua.

Io mi sono assicurato che l'eliminazione di acqua non è provocata dall'impiego del cloruro di calcio, poichè essa aveva anche luogo quando non lo adoperavo e lasciavo invece, mercè lungo riposo, depositare bene quel po' d'acqua che poteva per avventura trovarsi in sospensione nella soluzione eterica, filtrando anche per maggior precauzione attraverso filtro asciutto.

Mi sono inoltre assicurato che la trasformazione dell'alcool

cuminico nel prodotto bollente ad elevata temperatura avviene soltanto quando, dopo avere scacciato l'etere che lo tiene in soluzione, si riscalda per distillarlo; o per esser più precisi, il prodotto di trasformazione in parola non preesiste nel liquido etereo già trattato con bisolfito, lavato e disseccato, ma si forma quando si tenta di distillare l'alcool cuminico *in presenza di quantità anche piccolissime di sostanze minerali estranee*. L'esperienza seguente non lascia alcun dubbio sulla esattezza di questa osservazione, e serve anche a fissare le condizioni precise nelle quali si deve operare quando si vuol preparare l'alcool cuminico.

Gr. 100 di aldeide cuminica furono sottoposti all'azione della potassa alcoolica e l'alcool cuminico trasportato dal vapor d'acqua si lasciò per due giorni in contatto con bisolfito; si aggiunse etere e la soluzione eterea si divise in due parti uguali:

1^a *porzione*. Questa fu lavata con acqua contenente poche gocce di soluzione di carbonato sodico, poscia con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico e finalmente con acqua distillata; indi si disseccò lasciandola durante la notte in contatto con cloruro di calcio, si filtrò per filtro asciutto e si sottopose a distillazione: si ottenne l'alcool cuminico e non si formò nemmeno traccia del prodotto bollente ad elevata temperatura.

2^a *porzione*. Si lavò due volte con acqua distillata e si lasciò tutta la notte su cloruro di calcio: la soluzione eterea diventò tosto leggermente giallastra e l'indomani era addirittura gialla (1) mentre la prima porzione trattata come or ora ho detto, rimase sempre incolore. Si filtrò per filtro asciutto e si divise il liquido in due parti uguali A e B.

A. Si scacciò l'etere e si distillò: durante la distillazione il liquido s'intorbidò per separazione d'acqua e si ottenne, insieme ad un po' di alcool cuminico, anche il prodotto bollente sopra 300°.

B. Si lavò con acqua, poscia con acqua alcalina per carbonato sodico, indi con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico e finalmente con acqua distillata; la soluzione eterea, che in seguito a questi trattamenti era ridiventata incolore, fu come negli altri casi asciugata su cloruro di calcio e sottoposta a distillazione: si ottenne *esclusivamente* dell'alcool cuminico passante fra tre gradi.

Si deve quindi concludere che la trasformazione dell'alcool cuminico nel prodotto bollente al di là di 300° avviene durante

(1) Questa colorazione gialla sarà probabilmente dovuta al ferro contenuto nel cloruro di calcio.

la distillazione, che è provocata dalla presenza di piccolissime quantità di sostanze estranee che restano con esso mescolate per insufficiente purificazione della soluzione eterea.

A meglio confermare l'influenza esercitata da sostanze estranee sull'alcool cuminico, ho distillato gr. 10 di questo aggiungendovi due gocce di acido solforico diluitissimo (4 p. di acido in 15 di acqua) e mantenendo il liquido, prima di portarlo all'ebollizione, alla temperatura di 200° circa per dieci o quindici minuti: tutto l'alcool si decompose, si separò abbondantemente dell'acqua e, distillando, si ebbe esclusivamente il prodotto bollente al di sopra di 300°.

Il cloruro di zinco, anche in piccolissima quantità, agisce pure sull'alcool cuminico dando un liquido bollente ad elevata temperatura che sarà probabilmente identico a quello in questione, ma che non ho ulteriormente esaminato. L'anidride borica si comporta egualmente: facendo una poltiglia di alcool cuminico con anidride borica polverizzata; scaldando da una a due ore a 140° in bagno ad olio, aggiungendo acqua ed eliminando l'acido borico per mezzo di idrato potassico in soluzione diluita, si ottenne, insieme a una metà di alcool restato inalterato, il prodotto bollente al di là di 300°.

Quando dunque si vuole preparare dell'alcool cuminico, onde esser sicuri della riuscita dell'operazione, conviene operare in questo modo. Si riscaldano in apparecchio a refluxo per un'ora gr. 50 di aldeide cuminica pura con quattro a cinque volumi di soluzione alcoolica di idrato potassico fatta nel rapporto di 1 p. di questo per 3 di alcool ordinario; si aggiunge acqua, si distilla con vapore d'acqua, si estrae il distillato ripetutamente con etere, si scaccia via il solvente, e si lascia in contatto per uno o due giorni con soluzione concentrata di bisolfito sodico agitando di quando in quando; in seguito si separa lo strato galleggiante dopo avervi aggiunto etere, si lava il liquido eterico con soluzione diluitissima di carbonato sodico, poscia con acqua contenente alcune gocce di acido cloridrico e finalmente, dopo aver lavato anche con acqua distillata, si asciuga su cloruro di calcio, si filtra attraverso filtro asciutto, si scaccia l'etere e si sottopone il residuo a distillazione: da gr. 50 di aldeide ho sempre ottenuto, operando in questo modo, gr. 18 di alcool cuminico bollente fra due o tre gradi (teoria gr. 25,3)

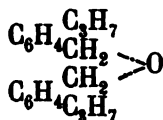
Il liquido bollente al di là di 300° deriva, come risulta dalle

analisi fatte, da due molecole di alcool cuminico meno una di acqua:
gr. 0,3269 di sostanza diedero gr. 0,2735 di acqua e gr. 1,0163 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{26}O$
Idrogeno	9,29	9,22
Carbonio	84,79	85,10

Esso non è altro che l'etere cumilico



poichè è identico , per tutte le sue proprietà fisiche e chimiche , con quello che ho preparato facende agire il cloruro di cumile sul cumilato sodico.

Cumilato sodico. Kraut accenna in una sua memoria (1) che l'alcool cuminico scaldato con potassio sviluppa idrogeno e dà una sostanza granulosa che è probabilmente cimilato (cumilato) di potassio,

Per preparare il cumilato sodico si mettono a reagire in un palloncino connesso con refrigerante ascendente all'estremità del quale è attaccato un tubo a cloruro di calcio, gr. 10 di alcool cuminico con gr. 1,2 di sodio tagliato in piccoli pezzi (teoria gr. 1,5): lo sviluppo dell'idrogeno comincia già a freddo ed è abbastanza attivo, ma siccome si rallenta quando una certa quantità di cumilato si è formata, così è necessario riscaldare a bagno d'olio o più semplicemente a fuoco nudo; il sodio finisce allora per sciogliersi completamente; ed il liquido, che sul cominciare della reazione diventa giallo per ritornare più tardi a scolorarsi, s'ingiallisce di nuovo se si eleva troppo la temperatura e pel raffreddamento si solidifica rapprendendosi in una massa compatta bianca o giallastra la quale, sminuzzata nello stesso palloncino, lavata per decantazione due o tre volte rapidamente con etere anidro (2)

(1) Liebig's Annalen **92**, 66.

(2) Riunendo le varie porzioni di etere di lavatura del cumilato sodico proveniente da diverse operazioni, trattando con acqua per decomporre il derivato sodico sospeso nel liquido, scacciando l'etere e distillando il residuo trovai, assieme a dell'alcool cuminico, una piccola porzione più volatile che avea odore di cimene e che, rettificata su sodio

onde togliere l'alcool cuminico restato inalterato e disseccato nel vuoto sopra acido solforico, diventa completamente bianca. Da grammi 10 di alcool cuminico si ottengono in questo modo gr. 8,5 di cumilato sodico.

Il cumilato sodico si decompone rapidamente con acqua in idrato e alcool cuminico.

Etere cumilico. Si scalda in un palloncino per pochi minuti e agitando continuamente il cumilato sodico ben triturato con cloruro di cumile: la reazione avviene subito e si vede formarsi il cloruro sodico; dopo raffreddamento si aggiunge acqua si agita con etere per meglio asportare il liquido galleggiante, si dissecca la soluzione eterea con cloruro di calcio, si svapora il solvente e si distilla: si ottiene in primo luogo una porzione sotto 250° che è costituita da alcool cuminico rigeneratosi probabilmente dal cumilato per l'azione dell'umidità assorbita durante la triturazione o per l'azione dell'acido cloridrico contenuto sempre sciolto nel cloruro di cumile; tutto il resto del liquido passa al di sopra di 320° , e questa porzione contiene l'etere cumilico. In ciascuna preparazione io operavo sulla quantità di cumilato sodico (gr. 8,5) ottenuta da gr. 10 di alcool e facevo reagire su di essa da 10 a 12 gr. di cloruro di cumile, ottenendo gr. 10 di prodotto bollente fra 320° e 360° .

Si distilla ancora un paio di volte questa porzione $320-360^{\circ}$ e si raccoglie il liquido che passa sopra 340° :

gr. 0,2290 di sostanza diedero gr. 0,1926 di acqua e gr. 0,7145 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{26}O$
Idrogeno	9,34	9,22
Carbonio	85,09	85,10

bolliva verso 175° . Pare dunque che in questa reazione si formi come prodotto secondario cimene (trasformandosi conseguentemente l'isopropile in propile) il quale proverrebbe dall'azione dell'idrogeno nascente sull'alcool cuminico, nello stesso modo che dall'alcool cinnamico coll'idrogeno nascente Rùgheimer ottenne fenilpropilene. Il cimene, si forma in quantità sempre piccola, si ottiene in quantità maggiore quando durante l'operazione si è scaldato a temperatura più elevata del necessario onde agevolare l'azione del sodio sull'alcool.

È inutile aggiungere che l'alcool cuminico da me adoperato non conteneva traccia di cimene.

Il metodo di preparazione ora descritto ha solo importanza in quanto che ci indica la costituzione del prodotto che si ottiene, il quale, formandosi col modo sopra riferito, non può essere altro che etere cumilico; è però poco conveniente non tanto pel rendimento che, come ho detto, è abbastanza buono, quanto perchè si è obbligati a trasformare prima una parte dell'alcool cuminico in cloruro e l'altra in cumilato, corpo rapidamente alterabile in contatto dell'aria umida.

Per preparare in modo rapido e semplice l'etere cumilico, conviene invece ricorrere all'azione che una piccola quantità di acido solforico diluito esercita sull'alcool cuminico, azione della quale ho parlato in principio di questa memoria. All'alcool cuminico, contenuto in un apparecchio a distillazione, si aggiunge una o due gocce di acido solforico diluito (volume eguali di acqua e di acido) e, per mezzo di una piccola fiamma, si mantiene la temperatura verso i 200° per dieci o quindici minuti; indi si distilla: passa prima l'acqua formatasi, poscia appena qualche goccia di alcool sfuggito alla reazione, e finalmente il termometro sale rapidamente al di sopra dei 300° e passa l'etere cumilico perfettamente incolore che si può sottoporre un'altra volta a distillazione raccogliendo ciò che passa al di là di 340° .

gr. 0,3720 di sostanza diedero gr. 0,3069 di acqua e gr. 1,1533 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{26}O$
Idrogeno	9,17	9,22
Carbonio	84,70	85,10

L'etere cumilico è un liquido incolore, qualche volta giallastro, di consistenza oleosa, più leggero dell'acqua, di odore dolciastro che rammenta lontanamente quello dell'assenza di cumino, a caldo invece ha un odore molto irritante. Bolle attorno a 350° (1) decomponendosi parzialmente in aldeide cuminica e cimene; questa decomposizione è quasi completa verso i 370° come risulta dalla seguente determinazione di densità di vapore fatta col metodo di

(1) Questa temperatura deve considerarsi come approssimativa non avendo subito alcuna correzione. Essa è presa con un termometro contenente azoto compresso e col quale si arriva al di là di 400° .

Meyer nei vapori di antrachinone (p. eboll, 368°) e in un ambiente di anidride carbonica:

$$\begin{aligned} P &= \text{gr. } 0,0520 \\ H_0 &= \text{mm. } 751,4 \\ t &= 18^\circ \\ V_t &= \text{cc. } 7,4 \end{aligned}$$

Trovato	D =	5,8
Collocato per l'etere cumilico $C_{20}H_{26}O$		10,30
" " $C_{10}H_{12} + C_{10}H_{14}$		5,15

In seguito alla parziale decomposizione dell'etere cumilico alla sua temperatura di ebollizione, si osserva che ogni qualvolta esso si distilla passano verso i 200° un po' di cimene e di aldeide cuminica; siccome inoltre questi prodotti si trovano sempre contenuti nell'etere cumilico che è stato distillato, si osserva spesso che sulle pareti della boccettina nella quale esso è rinchiuso, si depongono cristallini di acido cuminico provenienti dall'ossidazione dell'aldeide.

Per caratterizzare in modo da non lasciare alcun dubbio l'aldeide cuminica e principalmente il cimene, distillai una decina di volte in corrente di anidride carbonica più che 40 gr. di etere cumilico bollente al di sopra di 340°; la decomposizione fu pressochè completa ed il liquido, passato quasi tutto da 200° a 300°, si trattò con bisolfito sodico col quale si combinò parzialmente:

1. *Composto col bisolfito.* Dopo averlo lavato con alcool ed etere si decompone con carbonato sodico in soluzione concentrata: diede un liquido che fu riconosciuto per aldeide cuminica della quale avea l'odore e il punto di ebollizione. Ossidato con permanganato potassico in presenza di alcali libero diede acido cuminico fusibile a 117°; questo, nitrato, si trasformò in acido nitrocuminico fus. a 158°.

2. *Parte non combinata col bisolfito.* Si separò dal liquido acquoso sul quale galleggiava e, dopo averla lavata con acqua, si asciugò su cloruro di calcio e si rettificò sul sodio: avea l'odore e il punto di ebollizione del cimene col quale fu meglio stabilita l'identità per mezzo del sale baritico e dell'amidi corrispondenti al solfoacido. Difatti col metodo ordinario si trasformò tutto il cimene ricavato (gr. 19) in solfacido e poi nel sale baritico; questo avea tutto l'aspetto del cimensolfato baritico dal cimene ordinario

(p-propilmetilbenzina) e conteneva tre molecole di acqua come risulta dalle seguenti determinazioni di bario e di acqua:

gr. 0,4235 di sale asciugato all'aria diedero gr. 0,1607 di solfato baritico;

gr. 3,4220 di sale asciugato all'aria perdetto a 150° gr. 0,3010 di acqua.

Cioè su cento parti:

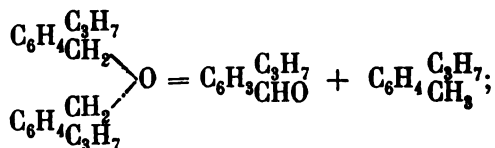
	Trovato	Calcolato per $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Ba + 3H_2O$
Bario	22,31	22,20
Acqua	8,79	8,75

L'isocimensolfato baritico (dalla p- isopropilmetilbenzina) contiene invece:

Bario 23,58 % Acqua 3,10 %

Il sale baritico fu trasformato in sale sodico, poi, per mezzo del percloruro di fosforo, nel cloruro acido e questo, scaldato a 100° in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica, diede l'amide fusibile a 115°. L'amide isocimensolforica si fonde invece a 97-98°.

La decomposizione dunque dell'etere cumilico per l'azione del calore può essere rappresentata dall'equazione:

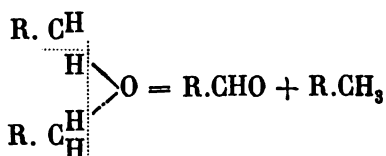


è d'uopo soltanto osservare che mentre uno degli isopropili contenuti nella molecola dell'etere è restato inalterato, l'altro si è trasformato in propile ottenendosi, come ho nettamente dimostrato, cimene invece di isocimene. Questa trasformazione dell'isopropile in propile non deve del resto recare più nessuna meraviglia dopo gli esempi che se ne riscontrano nella letteratura chimica; pare che uscendo dalla molecola l'ossigeno alcoolico o eterico ed entrando invece l'idrogeno, l'isopropile del radicale cumile si trasformi in propile, e non credo inutile ricordare la trasformazione inversa del propile in isopropile che avviene quando nel metile del cimene si introduce dell'ossigeno, trasformando prima l'idrocarburo in cloruro di cumile, come ha fatto Errera (1) e poscia in aldeide, acido

(1) *Gazz. Chim. ital.* t. XVI, 278.

o alcool, ovvero anche per l'ossidazione nell'organismo (Nencki e Ziegler).

Io credo che tutti gli eteri si comportino in modo analogo al cumilico, che cioè sia una reazione generale degli ossidi di radicali alcoolici lo scindersi, sotto l'influenza del calore, nell'aldeide e nell'idrocarburo corrispondenti (1):



Anche il prof. Cannizzaro osservò nel 1855 che a 320° l'etere benzilico si decompone in aldeide benzoica e toluene, e che questa decomposizione è analoga a quella che subisce l'etere etilico quando è portato ad elevata temperatura (Liebig).

Ho già istituito delle esperienze in proposito sopra un gran numero di eteri, e mi riservo di pubblicare a suo tempo i risultati che otterrò.

Finisco con ringraziare il sig. A. Peratoner, allievo in questo laboratorio, per l'intelligente aiuto datomi nella esecuzione di questo lavoro.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Novembre 1884.

Sull' α -fenilpropilene e sull' α -paratolilpropilene:

di GIORGIO ERREBA.

Nella mia memoria riguardante l'azione del cloro sul cimene bollente (*Gazz. Chim. Ital.* t. XIV, p. 278) trovai descritto un idrocarburo non saturo della formola $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ da me chiamato paraprotilentoluene ed ottenuto per l'azione della potassa alcoolica

(1) Si conosce qualche caso in cui si ottengono come prodotti di decomposizione l'alcool e l'idrocarburo non saturo.

sopra un monocloroderivato del cimene $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_6H_5Cl \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$. Lasciai allora incerto il punto ove trovavasi il doppio legame nel C_3H_5 e dissi come sperava di giungere alla soluzione del problema, addizionando acido bromidrico e di nuovo eliminandolo mediante la potassa alcoolica. Infatti nel caso si fosse trattato dell'idrocarburo $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CH.CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, doveasi riottenere inalterato, nel caso dell'idrocarburo $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2.CH:CH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, dovea risultare ancora il $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CH.CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, isomero con quello dal quale si era partiti.

Benchè la reazione non avvenisse nel modo desiderato e per raggiungere lo scopo dovessi ricorrere ad un altro metodo, che esporrò in seguito, ottenni però risultati che credo non inutile riferire.

Alcuni centimetri cubi dell'idrocarburo non saturo vennero riscaldati col doppio volume d'acido bromidrico (densità 1,59) in tubo chiuso per ventiquattro ore dai 190° ai 200°. Il liquido fattosi vischioso e leggermente fluorescente, venne sottoposto a distillazione con vapor d'acqua, passarono poche gocce contenenti un prodotto bromurato il quale è probabilmente il prodotto di addizione dell'acido bromidrico all'idrocarburo; dovetti però rinunciare a studiarlo stante la piccolissima quantità.

La maggior parte non trasportata dal vapor d'acqua si raprese per raffreddamento in una massa trasparente colorata leggermente in giallo vischioso, affatto libera di bromo. Essa fu estratta mediante etere e dopo svaporamento del solvente sottoposta a distillazione. Il termometro salì subito a 350°, alla qual temperatura passò un liquido giallastro con fluorescenza violacea che per raffreddamento divenne fortemente vischiosa, solubile nell'etere, meno nell'alcool, tanto che questo lo precipita dalla soluzione eterica, capace di distillare senza decomposizione.

Supponendo trattarsi d'un polimero del parapropilentoluene ne determinai la densità di vapore col metodo di Meyer alla temperatura di ebollizione dello zolfo.

Da gr. 0,0924 di sostanza si raccolsero cmc 12 d'aria alla temperatura di 13° ed alla pressione di 750mm. (non corretta). densità trovata 6,3.

Il valore ottenuto intermedio fra la densità 4,4 richiesta dalla formola semplice $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, e la 9,1 spettante alla doppia

$(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C_2H_5 \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix})_2$ conduce a concludere con una certa probabilità che la sostanza vischiosa risultante dall'azione dell'acido bromidrico sul parapropilentoluene sia un polimero bicondensato, decomposto parzialmente alla temperatura di ebollizione dello zolfo, il quale corrisponde al distirollo di Erlenmeyer ottenuto in modo analogo vale a dire facendo agire l'acido cloridrico sullo stirollo e sull'acido cinnamico (1).

Non sarà inutile ricordare che nella memoria sopracitata ho descritto un altro polimero del parapropilentoluene, formatosi pel contatto prolungato con cloruro di calcio, solido, pochissimo solubile nell'etere, che per distillazione si decompone dando l'idrocarburo semplice primitivo. Aggiungo ora che questo polimero il quale corrisponde al metastirollo di Berthelot si forma anche spontaneamente dall'idrocarburo lasciato per molto tempo a se stesso.

Fallito in tal modo il tentativo di aggiungere acido bromidrico, pensai di determinare la formola di costituzione del parapropilentoluene, per analogia ripetendo sulla propilbenzina quanto avea fatto sul cimene (propilmetilbenzina), tanto più che Radziszewsky facendo agire sulla propilbenzina una molecola di bromo e decomponendo per semplice ebollizione il bromo derivato molto instabile formatosi (non analizzato) era giunto alla allilbenzina $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ di costituzione conosciuta.

La propilbenzina fu preparata col metodo di Fittig per l'azione cioè del sodio sopra un miscuglio di bromuro di propile e bromobenzina. Se ne fecero bollire 400 grammi in un pallone munito di refrigerante ascendente e di termometro, mentre una corrente di cloro giungeva con moderata rapidità alla parte superiore del pallone stesso. Si arrestò la ebollizione allorchè il termometro, immerso nei vapori, segnò 170° , il prodotto dopo numerose distillazioni frazionate durante le quali si notò un continuo sviluppo di acido cloridrico proveniente da parziale decomposizione, diede una parte abbondante, bollente a $205-209^\circ$ (non corretto). All'analisi risultarono numeri concordanti con quelli richiesti da una monocloropropilbenzina.

I. Gr. 0,2189 di sostanza diedero col metodo di Vohlard 22,44 % di Cl.

II. Gr. 0,2260 diedero gr. 0,2112 di AgCl.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 122

III. Gr. 0,2384 di sostanza diedero col metodo di Vohlard 22,33 % di Cl.

IV. Gr. 0,2415 col metodo di Vohlard 22,41 % di Cl.

V. Gr. 0,2129 di sostanza dettero gr. 0,5480 di CO_2 e gr. 0,1492 di H_2O .

Cioè in 100 parti :

	trovato					calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$
	I	II	III	IV	V	
Cl	22,44	23,12	22,33	22,41		22,98
C					70,19	69,90
H					7,78	7,12
						<hr/> 100,00

Il leggero eccesso di carbonio e di idrogeno trovato proviene dalla presenza d'un po' d'idrocarburo non saturo $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ che, come vedremo, si forma per semplice ebollizione del clorodeirivato.

Questa monocloropropilbenzina è un liquido più pesante dell'acqua, di fresco distillato è quasi incolore, ma poi ingiallisce, si decompone lentamente all'ebollizione.

Bollito per alcune ore con potassa alcoolica satura a caldo, perde tutto il cloro e per eliminazione d'una molecola d'acido cloridrico da origine all'idrocarburo non saturo $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ bollente dopo ripetute distillazioni frazionate a 178-180° (temperatura non corretta).

L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,1892 di sostanza risultarono gr. 0,6324 di CO_2 e gr. 0,1507 di H_2O .

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_5$
C	91,16	91,53
H	8,83	8,47
	<hr/> 99,99	<hr/> 100,00

Se lo si scioglie nel solfuro di carbonio e vi si aggiunge una molecola di bromo, l'assorbimento avviene senza sviluppo di acido bromidrico. Dopo evaporazione del solvente, il liquido residuo si consolida *subito e completamente*; il bibromuro così ottenuto cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi splendenti fusibili a 65°.

Questi caratteri non lasciano alcun dubbio sull'identità del-

l'idrocarburo da me ottenuto coll'allilbenzina di Fittig e Krügener (1), Raddziszewski (2), Perkin (3) e col fenilpropilene di Tiemann (4). È vero che eccettuato il Perkin il quale dà 175° come punto di ebollizione dell'idrocarburo, gli altri tutti trovano temperature alquanto inferiori, vale a dire 165-170°, 164°,5-165°,5, 165°, credo però doversi tal abbassamento nel punto di ebollizione, attribuire alla presenza di poca propilbenzina.

Infatti non è improbabile che nella riduzione dell'alcool cinnamico con amalgama di sodio (Fittig e Krügener) o con acido iodidrico (Tiemann) si sia formata insieme all'allilbenzina e un po' di propilbenzina difficile a separare per distillazione frazionata, bollendo essa a 157°. A maggior ragione poi è da supporre che nel modo di operare seguita da Radziszewski sia rimasto mescolato all'allilbenzina, un po' dell'idrocarburo saturo inalterato, che sfuggito all'azione del bromo trovavasi insieme al bromoderivato.

Gli autori suddetti non danno l'analisi dell'idrocarburo da loro ottenuto, ma solamente la densità di vapore, ed anzi giova osservare che la densità rispetto all'idrogeno (60,6) trovata dal Tiemann è più vicina a quella della propilbenzina (60) che a quella dell'allilbenzina (59).

Ho già accennato come durante la distillazione, la monocloropropilbenzina si decomponga svolgendo acido cloridrico, volendo vedere se avvenisse in questo caso come pel bromoderivato dal quale Radziszewski ebbe l'allilbenzina per sola ebollizione, e non disponendo d'altronde che di poco monoclorocomposto, radunai le porzioni bollenti da 170-205° le quali provenivano dal frazionamento del prodotto greggio dell'azione del cloro sulla propilbenzina e delle quali era già stato separato, per quanto possibile l'idrocarburo saturo inalterato.

Le feci bollire a ricadere per due giorni e distillai frazionatamente; riuscii a separare in tal modo una allilbenzina bollente a 168°; essa fu sciolta nel solfuro di carbonio e addizionata di bromo. Dopo evaporazione del solvente non cristallizza subito ma solo *trascorso un certo tempo ed incompletamente* rimanendo in parte liquida, mentre, come ho detto prima, pel bibromuro di allilbenzina proveniente dall'idrocarburo bollente a 178°, la solidificazione era avvenuta, appena evaporato il solfuro di carbo-

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VI, 214.

(2) Coptes Rendus LXXVIII, 1153.

(3) Chem. Soc. 1877, 2, 660—Chem. News XXXVI 211.

(4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI, 671.

nio, e completamente. È quindi naturale il supporre che la parte rimasta liquida dopo l'addizione del bromo sia un po' di propilbenzina, il che conferma l'ipotesi che il bollire a temperatura più bassa dei prodotti ottenuti da Tiemann, Radziszewski, Fittig e Krüger dipenda dalla presenza di tracce di propilbenzina.

L'allilbenzina che chiameremo più propriamente α -fenilpropilene (1) (oppure α -propenilbenzina), fatta bollire con sodio si trasforma in un polimero vischioso, giallastro, con leggiera fluorescenza violetta, bollente verso i 330° senza decomposizione sensibile. È solubile nell'etere, meno dell'alcool, il quale lo precipita dalla soluzione eterea; scolora l'acqua di bromo.

Se ne fecero due determinazioni di densità di vapore, l'una nei vapori di antrachinone, l'altra in quelli di solfo e si ottennero i risultati seguenti.

Coll'antrachinone, da gr. 0,0915 di sostanza risultarono cmc. 12,2 d'aria alla temperatura di 15° ed alla pressione di 751 mm (non corretta). Densità trovata 6,8.

Collo zolfo, da gr. 0,0850 di sostanza si ebbero cmc 17 d'aria essendo $t = 13^\circ$ ed $H = 751$ mm (non corretta). Densità trovata 4,1.

Ora la densità teorica per l' α -fenilpropilene è 4,1, per un polimero bicondensato è 8,2; per cui risulta che il polimero da me ottenuto è probabilmente un di- α -fenilpropilene, dissociato parzialmente nei vapori di antrachinone (368°), completamente in quelli di zolfo (440°).

Se adunque sottoponendo all'azione della potassa alcoolica il monocloroderivato della propilbenzina $C_6H_5.C_3H_6Cl$ si ottiene l' α -fenilpropilene $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, è probabile che all'idrocarburo non saturo ottenuto nello stesso modo dal cimene compete la formola

(1) Si trovano nei trattati descritti due idrocarburi isomeri della formola $C_6H_5.C_3H_5$. L'uno del quale fu già parlato, la cui costituzione è espressa dalla formola $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ e che comunemente è chiamato allilbenzina, l'altro $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$ ottenuto da Cognackj (C. L. LXXVI, 1414), per l'azione dello zinco sopra un miscuglio di benzina e d'ioduro d'allile e detto isoallilbenzina. Queste denominazioni sono assolutamente inesatte perchè, essendo il radicale allile rappresentato dalla formola $CH_2:CH.CH_2$ ---, il nome di allilbenzina, compete al secondo idrocarburo non saturo anzichè al primo. Ho quindi preferito seguendo l'esempio del Tiemann chiamare α -fenilpropilene la comune allilbenzina, ed ho poi prefisso la lettera α per indicare trattarsi d'un derivato α del propilene.

di costituzione $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH:CH.CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix}$. Al nome di parapropilentoluene sostituiremo quindi quello più esatto di α -paratolilpropilene (oppure α -parapropeniltoluene). Da questo idrocarburo deriva poi un polimero solido $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH:CH.CH_3 \\ \searrow CH \end{smallmatrix})_n$ già descritto nella memoria precitata che si decompone completamente all'ebollizione e che corrisponde al metastirololo di Berthelot, e un polimero liquido non decomponibile all'ebollizione ma bensì a temperatura più alta, che è probabilmente un di- α -paratolilpropilene $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH:CH.CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix})_2$, e che corrisponde al di- α -fenilpropilene da me descritto e al distirololo liquido di Erlenmeyer.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Novembre 1884.

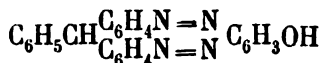
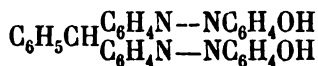
**Sull'azione del nitrito potassico e dei fenoli
sul diamidotrifenilmetano;**

nota preliminare del Dr. G. MAZZARA.

Il residuo C_6H_5N-N dei diazocomposti può entrare una o due volte nei fenoli ingenerando gli ossiazo o gli ossidisazocomposti.

Malgrado le numerose ricerche si conosce tuttora poco sulla natura di questi derivati e specialmente in quali condizioni si formano i *mono* ed in quali i *disazo*.

Ho creduto quindi opportuno di sottoporre all'azione del nitrito potassico e dei fenoli il diamidotrifenilmetano, il quale avendo i due gruppi amido in due molecole di fenile, per un comportamento simile alla monoammine avrebbe dovuto darci il composto



ovvero paragonandolo alla toluidina, pella presenza del metano nel gruppo fenilamidico, dapprima gli amidodiazo o i diazoamido,

i quali, agendo in seguito nei fenoli, avrebbero fornito i corrispondenti ossiazoderivati. Se ricordiamo infine che l'acido nitroso agendo sul diamidotrifetilmetano dà diossitritifenilcarbinol avremmo potuto aspettarci nei precedenti composti la trasformazione del gruppo metano in carbinol.

Dai risultati che fanno oggetto di questa nota preliminare emerge, che facendo agire sul cloridrato di diamidotrifetilmetano dapprima il nitrito potassico e poscia i fenoli si formano delle sostanze coloranti, le quali pella loro natura amorfa, pella difficoltà di poterle purificare, pella facile alterabilità dei loro derivati ed infine per non essere noto il prodotto dell'azione del nitrito potassico sul diamidotrifetilmetano, mi obbligano a pronunziarmi non senza riserba, sulla loro composizione.

Per la preparazione di esse ho impiegato il seguente metodo.

A grammi 10 di diamidotrifetilmetano diluito con gr. 100 di acqua si aggiungono gr. 13 di acido cloridrico fumante e la soluzione raffreddata con ghiaccio si versò in una soluzione, essa pure raffreddata di gr. 7 di nitrito potassico sciolto in gr. 200 di acqua. Mescolando le due soluzioni si osserva bentosto una colorazione giallastra con sviluppo di vapori nitrosi. Questo liquido, dopo un riposo di 5 minuti, si versò in due litri di acqua fredda contenente gr. 7 di acido ferrico e gr. 5 di idrato potassico.

Si separò bentosto un precipitato giallo-rossastro che dopo 24 ore fu gettato sopra un filtro, lavato ed indi trattato con una soluzione diluita di idrato potassico, nella quale si sciolse completamente, impartendo al liquido una colorazione rosso-intensa.

In detta soluzione per mezzo dell'acido acetico e cloridrico si ottenne un precipitato, che lavato e disseccato a bagno-maria si mostrò essere insolubilissimo, anche a freddo, nell'alcool, nel cloroformio, nella nitrobenzina e nell'acido solforico; insolubile nell'etere, nella benzina, nel solfuro di carbonio, nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini.

Se nella preparazione s'impiega un eccesso di potassa non si forma anche dopo molto tempo il precipitato, ma si ottiene un liquido di colore rosso intenso che viene precipitato dagli acidi.

Dalle soluzioni cloroformiche ed alcooliche, la sostanza si deposita collo svaporamento allo stato amorfo ed ha l'aspetto di una massa fragile, nera splendente, la cui polvere è rosso-bruna.

In un modo simile si comporta il derivato ortocresolico che l'ho preparato con un metodo analogo sostituendo al fenolo l'ortocresol.

Le analisi fatte sul derivato del fenol hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2638 di sostanza riscaldata con ossido di rame fornirono gr. 0,1415 di acqua e gr. 0,7518 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,4147 di sostanza diedero gr. 0,2121 di acqua e grammi 1,1700 anidride carbonica.

III. Gr. 0,3253 di sostanza diedero gr. 0,1702 di acqua e gr. 0,9181 di anidride carbonica.

Trasformando questi risultati in rapporti centesimali si ha:

	I.	II.	III
Carbonio	77,71	77,82	76,98
Idrogeno	5,95	5,69	5,81

Le determinazioni di azoto fatto col metodo di Dumas hanno dato per cento:

	I.	II.
Azoto	8,94	8,98

La teoria per la formola



richiede in 100 parti:

Carbonio	77,77
Idrogeno	5,04
Azoto	9,05

e per la formola



Carbonio	76,45
Idrogeno	5,30
Azoto	10,63

Sale potassico. Fu preparato riscaldato a bagno-maria la sostanza con una soluzione diluita di idrato potassico, pigliando cura di lasciare un eccesso di sostanza indisciolta. La soluzione filtrata venne svaporata a secco ed il residuo, trattato con alcool assoluto, dove si sciolse completamente, con colorazione rossa, lasciando allo stato insolubile un po' di carbonato.

La soluzione filtrata venne svaporata ed il residuo trattato come sopra:

Si ottenne così un residuo rosso-bruno, solubile completamente nell'acqua. La soluzione acquosa, dopo un certo tempo, si decompone depositando la sostanza.

Anche allo stato secco il sale potassico subisce decomposizione giacchè diventa insolubile nell'acqua.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,6090 di sostanza fornirono gr. 0,1242 di $K_2SO_4 = 0,0557$ di potassio.

Vale a dire in rapporti centesimali.

Potassio	9,11
----------	------

La teoria per la formula:



richiede in 100

Potassio	9,18
----------	------

e per la formula



richiede in 100

Potassio	8,98
----------	------

Sale argentario. Fu preparato decomponendo la soluzione acquosa del sale potassico con una soluzione di nitrato argentario. Si forma un precipitato rosso-bruno, amorfo, che si scioglie parzialmente nell'alcool decomponendosi. Il precipitato asciugato a 100° acquista un color verde cantaride.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,5078 di sale lasciarono gr. 0,1066 di argento.

II. Gr. 0,5936 diedero gr. 0,1203 di argento.

III. Gr. 0,6718 diedero gr. 0,1365 di argento.

Vale a dire in 100 parti:

	I.	II.	III
Argento	21,00	20,26	20,32

La teoria per la formula:



richiede su 100:

Argento	21,85
---------	-------

e per la formula



richiede:

Argento	21,51
---------	-------

Del derivato cresolico ho analizzato il sale potassico che ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,4196 diedero gr. 0,0767 di $K_2SO_4 = 0,0344$ di K.
Vale a dire in rapporti centesimali.

$$K = 8,17$$

La teoria per la formula



richiede

$$K = 9,03$$

E per la formula:

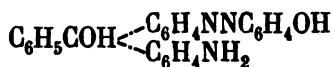


richiede

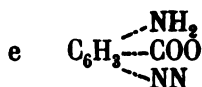
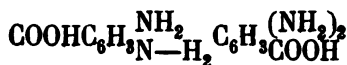
$$K = 8,72$$

Sostituendo nella predetta reazione al fenolo od al cresol il timol naturale e l'acido salicilico si ottengono delle sostanze giallo-rosse, le quali sono insolubili nell'idrato potassico.

Le analisi fatte del derivato del timol, che pella sua insolubilità può essere facilmente separato dall'eccesso di timol, m'inducono ad ammettere pel sopradescritto derivato dell'acido fenico la formula $C_{25}H_{21}N_3O_2$, che corrisponde ad un'amidodiazoderivato



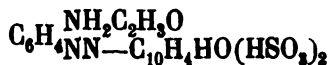
Il diamidotrifetilmetano col nitrito potassico si comporterebbe come gli acidi diamidobenzoici 1,3,5 e 1,3,6 che danno:



o come p. fenilendiamido, della quale si ottiene il composto



ed il



A conferma della composizione e della costituzione di questa numerosa serie di composti derivati dall'amidodiazotrifetilcar-

binol renderò fra breve di pubblica ragione molti altri derivati non che il composto che si ottiene per la sola azione del nitrito sul diamidotrifenilmetano.

Non posso chiudere questa nota preliminare senza porgere vivi ringraziamenti al prof. Ogialoro, che nella breve mia dimora a Napoli, pose con squisita cortesia, a mia disposizione i mezzi del suo laboratorio.

Torino. Laboratorio di Chimica della Scuola Veterinaria 1884.

Sull'esistenza del manganese nelle piante;

rettificazione per G. CAMPANI.

Nel Bulletin de la Société chimique de Paris, 5 ottobre 1884, è inserita una memoria del prof. E-j. Maumené col titolo *Sull'esistenza del manganese nelle piante e sul di lui ufficio nella vita animale*; qui dopo enumerate le ricerche fatte con suo metodo particolare sulle ceneri del grano o frumento, segale, Riso, Caffè, Tè, Tabacco ecc. afferma quanto segue, cioè che il frumento è stato analizzato da centinaia di chimici francesi e stranieri; *la cenere analizzata colle cure le più abili, notabilmente di M. Poligot, non era apparsa contenere manganese in quantità apprezzabile*. Da tutto questo evidentemente emerge che il sig. Maumené non conosce la nota da me pubblicata nella *Gazzetta Chimica italiana* dell'anno 1876. In questa nota io additava come facilmente si manifesta il manganese nelle ceneri allo stato di fosfato manganico, e quanto era grande la sensibilità del processo da me proposto; fra le diverse ceneri da me analizzate vi erano pur quelle del frumento, e come dalle ceneri derivanti da 100 gr. di frumento aversi un residuo colore amatista, lo che vuol dire risultare manifestissima la presenza del manganese nel frutto di questo cereale, sia che avesse vegetato nelle marne argillose o nelle sabbie gialle.

Sino a quest'oggi non ho avuto tempo di paragonare il mio metodo con quello proposto dal prof. Maumené; ma da una sola

esperienza dedurrei che per sensibilità non sottostasse a quello fondato sulla produzione del manganato e successiva trasformazione di questo in permanganato; l'esperienza che ho potuto fare in questi giorni ha preso di mira le ossa umane calcinate a bianchezza e ho veduto che col mio metodo basato sul colore del fosfato manganico, e oprando su un grammo di ossa calcinate, dovrei dichiarare, insieme al prof. Maumenè, che le ossa contengono tracce dubbie di manganese; non si rileva dalla memoria del chimico francese su che quantità di ossa calcinate abbia agito.

Dunque la presenza del manganese nel frumento era stata ben dimostrata per lo meno fino dal 1876.

La conducibilità elettrica delle combinazioni del carbonio;

nota preliminare di ADOLFO BARTOLI.

I. Nelle mie ricerche sulla elettrolisi, alle quali attendo da molti anni, ho avuto occasione di studiare la conducibilità di un grandissimo numero di composti organici ed inorganici e delle soluzioni loro nei più diversi solventi; questi studii mi fecero intravedere alcune relazioni, che ho potuto poi rendere generali, con lo studio di un grandissimo numero di altri composti organici dei quali ho voluto esaminare la conducibilità. E quantunque questo studio non lo possa ancora dire completo, pure ne pubblico oggi un cenno per prendere data riserbandomi ad una prossima occasione di ritornare diffusamente sullo stesso argomento.

L'argomento che tratto può dirsi ora quasi completamente nuovo, perchè gli studii di conducibilità delle sostanze organiche sono state fatte fin qui con metodi poco sicuri e grossolani tanto che i risultati dei diversi sperimentatori sono spesso contraddittori; il più delle volte poi queste conducibilità sono state studiate occasionalmente nel determinare qualche altra proprietà elettrica del corpo (1).

Solo si deve fare eccezione per le poche misure fatte dal Gladstone e dal Tribe con metodo sicuro. Essi trovarono che *non conducono* il cloroformio, l'acetato d'etile, l'ioduro di etile, il bromuro di propilene, il ioduro di amile, il ioduro d'isobutile *puri*. L'alcool etilico conduce ma poco; quelli stessi liquidi precedenti sebbene non conducono, aggiunti all'alcoole ne aumentano la conducibilità.

(1) Compara i dizionarii di Chimica all'articolo *Elettricità di Elettrolisi*, compara anche Faraday, Esp. Researches, serie IV, p. 380. De la Rive, Traité d'Electricité; Wiedeman Galvanismus, Bd I s. 284; Gordon, Tratt. di elettricità, Vol. I, cap. XI (Sulle capacità induttive specifiche; Oberaack, Pogg. Ann. T. 155 pag. 595. Silow Pogg. Ann. Bd 156, p. 389; Kerr, Philos. Mag. dal 1875 ad ora (passim) Gladstone e Tribe, Proceedings of the Royal Society; Nareh 1877 Aeiblätter Bd I, s. 414.

II. Per provare la non conducibilità di una sostanza io ho sperimentato nelle condizioni seguenti. La sostanza se solida e difficile a fondere veniva interposta fra due dischi metallici, uno dei quali era in comunicazione col galvanometro e l'altro con uno dei poli della pila: due altri dischi separati da uno strato della stessa sostanza erano in comunicazione, il primo con l'altro serrafile del galvanometro e l'altro potea essere messo in comunicazione con l'altro polo della pila: i dischi si sceglievano piccoli (un centimetro di diametro o poco più) perchè non vi potesse essere deviazione galvanometrica a causa di condensazione elettrostatica: la sostanza interposta era di uno spessore il più piccolo possibile ed era molto compressa fra i dischi per mezzo di molle (1). Se poi la sostanza era liquida o fusibile a non troppa elevata temperatura allora si collocava entro due tubi di vetro o crogiuoli di porcellana, entro ciascheduno dei quali si facevano pescare due fili sottili di platino verticali, distanti un millimetro, i quali si immergevano abbastanza nel liquido, però senza toccare il fondo del vaso. Questi filini erano situati nel circuito come i dischi nella disposizione precedente; in tal guisa si evitava (coi corpi non conduttori) che una scarica elettrostatica venisse impartita al telaio del galvanometro dal polo della pila che sarebbe stato in comunicazione con questo, quando si fosse adoperata una sola coppia di dischi o di fili. I galvanometri adoperati sono stati due, l'uno del Ruhmkorff per le correnti fisiologiche con telaio a 20,000 giri: l'altro del sistema Magnus, cioè ad aghi astatici con specchietto costruito dal Plath di Potsdam successore di Sanerwald. Il telaio portava dietro mia richiesta un numero così grande di strati di filo sottilissimo e bene isolato che la sua resistenza era 37000 metri di mercurio.

Il sistema dei due aghi lo ridussi astatico quasi completamente, bastava in tali condizioni toccare con le mani umide i due serrafile del galvanometro perchè l'ago deviasse di molti gradi, talvolta di un quadrante: la scala era lunga un metro e distante dallo specchio tre o quattro metri: le letture si facevano con un cannocchiale di Merz a forte ingrandimento.

La pila era composta di 400 Elementi bene isolati, zinco, carbone nell'acido cromatico, della capacità di un terzo di litro ciascuno. Essa equivaleva in forza elettromotrice circa 800 Elementi Daniell:

(1) Io impiegava le due coppie di dischi dello interruttore Felici i quali nel modello che possiede questo gabinetto, sono mantenuti a contatto da robuste molle.

a questi talora ne ho aggiunti altri 400 o più, zinco, rame nell'acqua resa conduttrice da nitrato sodico: qualche altra volta ho invece adoperato per avere forze elettromotrici più intense, un piccolo rocchetto di induzione, capace di dare scintille di 1 a 2 millimetri, del quale si utilizzava soltanto la corrente diretta, per mezzo di un commutatore di ebanite (1) che si faceva ruotare con abbastanza rapidità perchè tutte le scariche succedentisi nello stesso senso simulassero una corrente prodotta da una grandissima forza elettromotrice.

Un altro metodo che ho tenuto per diversi liquidi è quello di studiare come diminuisce col tempo il potenziale di una sfera metallica immersa nel liquido coibente; questo metodo che fu da me tenuto per gli idrocarburi del petrolio (2) richiede grande quantità di liquido ed un tempo assai lungo: nulladimeno ho voluto qui indicarlo, perchè con questo, oltre al confermare i risultati ottenuti col primo metodo ho potuto aggiungere delle osservazioni interessanti.

Per i liquidi isolanti ho anche adoperato un terzo metodo, ricorrendo all'elettrometro di Tomson modificato dal Brandy; le due coppie direttori le tenevo in comunicazione con una grande pila secca costruita di recente dal Edelmann mentre la lemmiscata comunicava con un elettrodo immerso nel liquido da studiarsi, dove pure pescava un altro elettrodo in comunicazione con un polo della pila di 400 Elementi, l'altro polo della quale era in buona comunicazione col suolo: le deviazioni si potevano leggere col solito mezzo dello specchietto e della scala. La lemmiscata era sospesa mediante un filo sottilissimo di argento che mi fu favorito cinque anni or sono, dall'Illustre prof. Felici: Di tutti questi metodi, però; è in generale preferibile quello galvanometrico, perchè con questo, speditamente e con sicurezza ci forniamo subito un'idea assai approssimata del grado di conducibilità della sostanza.

III. Vengo ora ai risultati ottenuti :

1. « *Non conducono affatto la corrente, tutte, senza eccezione, le combinazioni del carbonio allo stato solido* » purchè si studiino a qualche distanza dal punto di fusione, specialmente quelle che prima di fondere si rammolliscono; e si studiino al disotto del

(1) È il commutatore che ho impiegato per la dimostrazione di un teorema di elettrostatica; Nuovo Cimento, 3^a serie, Vol. XIII, 1883, p. 209.

(2) Bartoli e Stracciati. Le proprietà fisiche degli idrocarburi C^mH_{2m+2} ,

punto di fusione più basso, quelle che hanno più di un punto di fusione (1).

Ho provato sopra innumerevoli campioni di idrocarburi, alcoli, acidi, eteri, fenoli, cloruri, bromuri, ioduri, cianuri, amidi, amine, ecc. e in nessun caso ho avuto segni di conducibilità; avendo ben s'intende la massima cura di sperimentare su sostanze dissecate per lungo tempo in presenza dell'acido solforico ecc. ecc. per quelle igrometriche (2).

2. « *Se in un liquido coibente si scioglie una sostanza che allo stato liquido è conduttrice, la soluzione conduce* ».

Questa appunto è la causa perchè alcuni idrocarburi facili ad acidificarsi (come la trementina) presentano dopo lunga esposizione all'aria, o conservazione in boccia mal chiusa, degli indizi di conducibilità. Dalla proposizione 2 segue anche la conseguenza.

3. « *Se un liquido coibente rimane tale anche dopo avervi sciolta una discreta quantità di un composto A, questo composto A anche allo stato liquido non conduce* ».

È così appunto che io ho potuto provare la non conducibilità dello antracene liquido; il quale fuso per azione ignea presenta sempre segni di conduzione.

4. « *Se un liquido non conduce rimane non conduttore anche col riscaldamento, ma se esso gode di una conducibilità non accidentale in tal caso la sua conducibilità aumenta col riscaldamento* ».

La regola si applica in generale, così le paraffine purissime, purificate con ogni cura per l'azione dell'acido nitrico a caldo, e poi per l'azione del sodio fuso, ecc. restano non conduttrici alle più alte temperature: il benzolo seguita a non condurre alla temperatura più elevata alla quale l'ho potuto portare (3).

Invece il cloruro di solfo, il bromuro di solfo, ecc. che alla temperatura ordinaria presentano talora segni di conducibilità, li

(1) In questo caso sono le mescolanze di naftalina con acido fenico ec.

(2) Alcuni composti organici conducono allo stato solido in vicinanza della temperatura di fusione. Singolare è invero il fenomeno che io ho osservato nell'alcole cetilico $C_{16}H_{33}.OH$ il quale una ventina di gradi avanti di fondere acquista ad un tratto una conducibilità circa cinquanta volte più grande che allo stato liquido. Ma su questo importante fenomeno mi tratterò a lungo in un lavoro consecutivo a questo.

(3) Non arrivai sino al punto critico, perchè il tubo mi si spezzò dove era scaldato uno dei fili di platino. Aspetto ora altri apparecchi simili che ho commessi al Geisler, per continuare sino al punto critico ed anche al di sopra.

perdono quando sono riscaldati alla ebollizione e non li riacquistano dopo il raffreddamento.

5. « *Non conducono affatto nè alla più bassa temperatura nè alla temperatura di ebollizione, i seguenti composti allo stato liquido: tutti gli idrocarburi così della serie grassa come della serie aromatica senza eccezione e tutti quanti i composti che da essi derivano per sostituzione di Cl, Br, I, Cy all'idrogeno; e così pure i cloruri, bromuri, ioduri, cianuri dei radicali alcoolici ecc.. e così pure gli ossidi dei radicali organici, chiamati una volta eteri semplici; come pure i veri eteri (gli eteri composti di una volta) derivanti dalla combinazione dei diversi radicali alcoolici con gli acidi, quantunque alcuni di questi ultimi presentino molte volte qualche segno di conducibilità accidentale* ».

6. « *Conducono e presentano segni irrefutabili di conducibilità propria, l'acqua, gli alcoli, gli pseudoalcoli, gli acetoni, le aldeidi, gli acidi, le anidridi, i chinoni i fenoli, l'ammoniaca AzH_3 , liquefatta, le amine ben prive di acqua, e tutti i composti che derivano da questi per la sostituzione di cloro, bromo, iodio ecc. al radicale elettronegativo* ».

Così per es. non solo conducono tutte le aldeidi, ma conducono anche i loro rispettivi clorali, bromali ecc.

Esaminando poi una serie omologa di questi composti ho notato in generale che:

7. « *La conducibilità va decrescendo, in generale, col crescere della complessità della formola, oppure anche del peso molecolare, anche se si vuole, col crescere della complessità del radicale elettropositivo, oppure anche col crescere della viscosità specifica (1)* ».

La regola N. 6 combinata con quella N. 5 conduce al seguente corollario:

8. « *Sono insieme conduttori oppure non conduttori tutti i composti allo stato liquido che derivano o procedono per sostituzione di Cl, Br, I, Cy all'H di un idrocarburo o di un radicale elettropositivo (2)* ».

Non farò qui l'elanco dei solidi e dei liquidi dei quali ho studiato la conducibilità, perchè essi formano una lista così lunga (sorpassano di già il numero di quattrocento) che eccederebbe di molto

(1) Compara Wulner, Physik, Bd I, s. 331 (Leipzig 1874) nonchè Pribram ed Haudl Beiblätter Bd III, s. 329.

(2) Questa nota fu letta alla R. Accademia dei Lincei, nella adunanza del 15 giugno 1884.

lo spazio concesso a questa nota: dirò solamente che molti di essi come gli idrocarburi dei petrolii e i loro derivati clorurati, come pure gli idrocarburi della distillazione della colofonia, del caucciù, dell'asfalto, della cera, dello spermaceti, come pure molti eteri semplici furono preparati da me o dai miei assistenti; gli altri furono o favoriti gentilmente da qualche amico, o procurati da Kahlbaum (alcooli) o dal Trommsdorff e dallo Schuchardt (parte inorganica). Questi composti verranno indicati uno per uno, con indicazione sommaria della provenienza e dei caratteri di purezza, nelle memorie che presto pubblicherò (1).

**Di un singolare fenomeno elettrico
osservato nell'alcol cetilico solido:**

Nota di ADOLFO BARTOLI.

L'etale od alcoole cetilico $C_{16}H_{33}.OH$ sul quale ho sperimentato proveniva dalla rinomata fabbrica Kahlbaum di Berlino; in seguito ho voluto sperimentare sopra un altro campione di alcoole cetilico che ho preparato io stesso dallo spermaceti col metodo che indica l'Heintz (1).

L'alcoole cetilico veniva introdotto nella quantità di sette a venti grammi in un tubo di assaggio di 25 millimetri di diametro e di 180 mm. di altezza dove s'introducevano pure due fili di platino grossi un millimetro, ciascun dei quali protetto da una veste o guaina formata da un tubo di vetro al quale era saldato in basso, donde il filo di platino usciva per il tratto di due centimetri: le due guaine di vetro ed insieme un termometro normale di Baudin a 5 quinti di grado, erano inflatte in un tappo di gomma a tre fori col quale si chiudeva ermeticamente il tubo di prova. Questa specie di voltmetro ad alcoole cetilico, faceva parte di un circuito, nel quale entravano un galvanometro a specchio sistema Magnus, costruito dal Plath, e una pila composta da 100 a 400 elementi a piccola resistenza interna.

(1) Pogg. Ann. Bd LXXXIV. p. 232 e LXXXVII, p. 553.

Il voltmetro si scaldava con un bagno maria formato da un bicchiere di Germania contenente mezzo litro di petrolio bollente sopra 300 gradi: questo bagno veniva riscaldato lentissimamente sopra un altro bagno di grafite: il petrolio durante il riscaldamento o raffreddamento veniva continuamente agitato. Così ho potuto misurare le conducibilità relative dell'alcole cetilico alle diverse temperature. (1) I risultati sono consegnati nella tavola seguente:

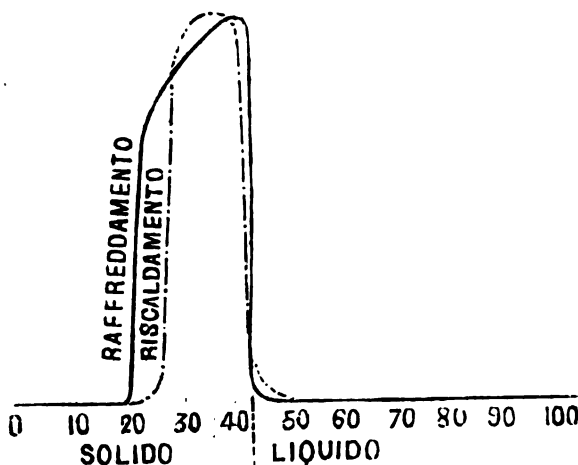
(1) La resistenza dell'alcole cetilico, quando è minima, (verso 44°) era però grandissima rispetto a quella del rimanente del circuito, tanto che questa poteva senza errore trascurarsi di fronte a quella: la corrente poichè circolava era così debole che non produceva sensibile polarizzazione sugli elettrodi, come mi sono assicurato con dirette esperienze; per cui si poteva ammettere che la conducibilità dell'alcole cetilico fosse proporzionale alla intensità della corrente, misurata col galvanometro a specchio.

temperatura	Conducibilità relative	
	lento raffreddamento	lento riscaldamento
0 gradi	0,00	0,00
+ 5°	0,002	0,002
+ 10°	0,006	0,006
+ 15°	0,020	0,020
+ 20°	0,200	0,200
21°	12,100	0,300
22°	23,260	0,500
23°	28,210	0,750
24°	29,190	1,100
25°	30,185	1,520
26°	31,210	2,200
27°	32,240	3,750
28°	33,310	20,100
29°	34,370	41,200
30°	35,390	49,300
35°	46,000	50,800
40°	50,100	52,000
44°	52,000	51,050
45°	52,000	46,000
46° (solido)	1,750	2,500
47° (solido)	1,333	1,640
48° (fonde)	1,080	1,270
49° (liquido)	1,035	1,030
50° (liquido)	I	I
55°	1,006	1,006
60°	1,016	1,016
70°	1,040	1,040
80°	1,080	1,080
90°	1,200	1,200
100°	1,420	1,420
120°	2,460	2,460
140°	3,980	3,980
160°	7,210	7,210

La tavola precedente si riferisce al campione di Kahlbaum, il quale fondeva a 48° e solidificava intorno alla stessa temperatura. (1)

(1) La temperatura di fusione assegnata all'alcole cetilico o etalio è + 49° a + 49°,5 (Wartz, Dis, di Chimica T. I pag. 841); + 48° Chev-

Analoghi risultati mi ha dato il campione che ho preparato io stesso.



Le due curve qui sotto disignate, nelle quali le ascisse indicano le temperature e le ordinate indicano le conducibilità, dimostrano l'andamento del fenomeno singolare dello alcole cetilico.

Quale è la causa di questo fenomeno?

Per ricercarla ho dovuto istituire uno studio simile a quello

fatto sull'alcole cetilico sopra un gran numero di altre sostanze organiche pure o mescolate: i risultati ai quali sono giunto hanno molto interesse così per la chimica come per la fisica, e li pubblicherò in una memoria a parte.

Intanto terminerò questa breve comunicazione col riassumere e coll'osservare che:

1. L'alcole cetilico solido dalle più basse temperature fino a verso 15 gradi sopra zero presenta appena segni di conducibilità, tanto che può servire ad isolare, così bene come le resine ecc; che fra 20° e 21° acquista ad un tratto una conducibilità la quale rapidissimamente cresce col riscaldamento, per serbarsi quasi costante fra 35° e 45°, e poi discendere ad un tratto fra 46° e 48° (temperatura di fusione) fino a raggiungere un minimo relativo a 49-50°, in cui la sostanza è completamente fusa: seguitando poi a riscaldare il liquido, la sua conducibilità cresce regolarmente con la temperatura, con una legge analoga a quella che vale per tutti gli altri alcoli.

2. Che raffreddando lentamente l'alcole cetilico fuso, si manifestano in ordine inverso, gli stessi sopra notati fenomeni; soltanto

reul. L'Heintz (memoria sopra citata) ritiene l'etalio costituito da una mescolanza di alcole cetilico con l'alcole stearico $C_{18}H_{38}O$.

L'alcole cetilico ottenuto dalle distillazioni dell'acido sebacoico con la barite caustica fonde anch'esso a + 49° (Watts, Dict. of. Ch. Vol. VI pag. 421.)

riescono più netti: così da 49° in giù la conducibilità aumenta ad un tratto, tanto che a 45° , dove raggiunge il massimo valore, è diventata cinquantadue volte più grande che allo stato liquido: e rimane ancora assai grande fino a 21 grado circa, dove ad un tratto discende tanto da ridursi sensibilmente nulla, e l'alcole cetilico si trasforma in un corpo isolante alla maniera delle resine. (1)

3. Il fenomeno dell'alcole cetilico si manifesta ugualmente intenso dopo un numero comunque grande (anche cento e più) fusioni e solidificazioni e riscaldamenti prolungati a $+ 140^{\circ}$, ed è ugualmente intenso così in campioni preparati da varii anni come in altri ottenuti di recente.

4. Il detto fenomeno si manifesta ugualmente impiegando elettrodi di altro metallo che il platino, come il rame, lo zinco, l'argento, ecc: e così pure impiegando per elettrodi due dischi paralleli di tre centimetri di diametro, come impiegando dei fili sottilissimi.

5. Continuando uno studio analogo a quello fatto sull'alcole cetilico, sopra un grandissimo numero di sostanze organiche pure (sono già oltre 400 quelle già studiate) e delle loro mescolanze ne ho già trovate non poche che presentano il fenomeno dell'*alcole cetilico*. I risultati da me ottenuti saranno pubblicati fra pochi giorni.)

(1) Le due curve della conducibilità dell'alcole cetilico differiscono un poco: quella ottenuta col lento riscaldamento, si vede spostata nel senso delle temperature crescenti. Questo fatto si spiega facilmente: infatti per quanto si riscaldi o si raffreddi lentissimamente il voltmetro, vi saranno sempre delle particelle più calde e di quelle più fredde, e il termometro darà una temperatura media fra quelle di tutte le particelle che vengono in contatto con la superficie del bulbo. Non così avverrà per la conducibilità, la quale è una funzione della temperatura, che in vicinanza di certe determinate temperature varia rapidissimamente col variare di queste: ed in vicinanza di tali temperature intorno a cui avvengono grandi cangiamenti di conducibilità influiranno molto sul valore della conducibilità osservata le particelle o meglio gli allineamenti di particelle aventi una temperatura più alta o più bassa che quelle medie segnate dal termometro: ed è certo che col raffreddamento anche lento si avrà ancora un certo numero di particelle ancora notevolmente più calde, e l'inverso col riscaldamento anche molto lento.

(1) Una brevissima nota sulla singolare proprietà elettrica dell'alcole cetilico fu da me pubblicata per prendere data in un giornale di Firenze, l'*Orosi*, (Fascicolo di giugno 1884.)

Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico Firenze luglio 1884.

Intorno ad alcune formole date dal sig. D. Mendeleeff per esprimere la dilatazione dei liquidi, e dai signori T. E. Thorpe ed A. W. Bucker per calcolare la temperatura critica dalla dilatazione termica.

nota dei Dottori ADOLFO BARTOLI ed ENRICO STRACCIATI.

PARTE PRIMA

I. D. Mendeleeff ha pubblicato ora è poco, una memoria molto interessante *sulla dilatazione dei liquidi* (1). Egli comincia a riunire i 47 liquidi la di cui dilatazione (sotto pressione costante) fu così bene studiata dal Thorpe (Journal of the Chemical Society, March 1880, p. 141, 327) classificandoli secondo il valore della loro dilatazione da 0° a 10° per esempio, e trova che la stessa classificazione vale anche per le dilatazioni da 0° a 20°, da 0° a 30° ecc. (2). in altri termini la prima regolarità osservata dal Mendeleeff la potremo enunciare così: (3)

Proposizione (A). Scelti due liquidi qualunque, dei quali l'unità di volume si dilati ugualmente fra 0° e + 10° (per esempio), la dilatazione sarà pure uguale fra 0° e t° gradi; con t qualunque: e se la dilatazione del secondo fra 0° e 10° è maggiore o minore

(1) Ann. de Chim. et de Phys. giugno 1884. 6^a s., T. 2, p. 271; Chem. Ber. 17, p. 129-131 (1884) e Beiblätter Bd. VIII, s. 477.

(2) Anche prendendo i dati di Kopp e di Pierre si troverebbero le stesse regolarità.

Così per esempio coi dati di Pierre si trova:

	10°	70°	130°	190°
Fenolo				
C ₆ H ₆ O	1,0069	1,0554	1,1157	1,1867
Cinnamato d'etile				
C ₁₁ H ₁₂ O ₂	1,0082	1,0604	1,1194	1,1871
Essenza				
di amandorle amare				
C ₇ H ₆ O	1,0093	1,0646	1,1260	1,1757
Cimene				
C ₁₀ H ₁₄	1,0094	1,0694	1,1394	1,1948

Vedi Watts, Dict. of. Chem. vol. III, p. 62.

(3) Ci permettiamo di dare un enunciato geometrico alle prime due regolarità osservate dal Mendeleeff per renderne poi più agevole il confronto con la teoria di Van der Waals.

di quella dal primo, rimane pure sempre maggiore o minore anche a t gradi, qualunque sia t .

Proposizione (B). Siano $0^\circ, t_1, t_2, \dots, t_n$ le temperature a cui i volumi di un liquido sono

$$V_0, V_1, V_2, \dots, V_n;$$

e siano $0, t'_1, t'_2, t'_3, \dots, t'_n$ le temperature a cui corrispondono in un secondo liquido scelto a piacere gli stessi volumi;

si ha:

$$\frac{t'_1}{t_1} = \frac{t'_2}{t_2} = \frac{t'_3}{t_3} = \text{ecc.} \dots = \frac{t'_n}{t_n} = \text{costante}$$

Perciò il Mendeleeff paragona il mercurio col bromuro di fosforo e poi il mercurio coll'anidride ipoazotica e trova veramente in questo caso che quei rapporti sono sensibilmente costanti.

E progredendo sulla via di tali regolarità, ne incontra un'altra che si può enunciare:

Proposizione (C). « Chiamato 1 il volume a zero di un liquido qualunque, il volume V_t a t gradi è dato dalla formola:

$$V_t = \frac{1}{1 - Kt}$$

dove K rimane costante a tutte le temperature »

Il Mendeleeff che avea già in un lavoro anteriore osservato che questa formola rappresenta assai bene la dilatazione dei prodotti della distillazione delle masse di Bakou, la verifica ora a diverse temperature, pel bromuro di fosforo (fra 0° e 150°), pel cloruro di silicio (fra 0° e 50°), per l'anilina fra (0° e 150°).

In tutte le proposizioni precedenti il Mendeleeff non parla della pressione, si deve perciò intendere che debba ritenersi costante ed uguale a presso a poco all'atmosferica, dacchè le misure di dilatazione di Thorpe, Koppe, Pierre, ecc. sono state fatte appunto in tale condizione.

I signori Thorpe e Rücker (1) combinando la formola (C) di Mendeleeff

$$V_t = \frac{1}{1 - Kt}$$

con l'altra di Van der Waals (2).

$$(I) \quad \frac{1}{V_t} - \frac{dV_t}{dt} T_c = C$$

(1) Journal Chem. Soc. 45, p. 135-144. Anno 1884, e Beiblätter, Bd. VIII, s. 478.

(2) Van der Waals. Die continuïtät des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig, 1881.

dove T_c è la temperatura critica assoluta e C una funzione della temperatura che non dipende dalla natura della sostanza, e la quale ha lo stesso valore per tutti i liquidi *ai gradi critici* (1) giungono alla formola:

$$(D) \quad T_c = \frac{TV_t - 273}{\alpha(V_t - 1)}$$

la quale permette di calcolare la temperatura critica di un liquido, quando si conosca il volume V_t a t gradi (avendo chiamato 1 il volume a zero). La costante α viene trovata dal Thorpe e Rücker sensibilmente uguale a 2: per cui la formola precedente diviene:

$$(D) \text{ bis} \quad T_c = \frac{TV_t - 273}{2(V_t - 1)}$$

II. Noi esamineremo partitamente le tre proposizioni o regolarità (A), (B), (C) e la (D) che ne è una conseguenza, prendendo come base la teoria di Van der Waals.

III. La prima parte della proposizione (A) non può ammettersi che in via approssimativa; e come approssimazione discende dalla formula di Van der Waals. Infatti il coefficiente vero di dilatazione ai gradi critici essendo in ragione inversa della temperatura critica assoluta, ne segue che i liquidi i quali hanno presso a poco la stessa temperatura critica avranno anche presso a poco la stessa dilatabilità e che questa dilatabilità si manterrà presso a poco uguale a tutte le temperature, dacchè per questi liquidi i gradi critici uguali corrispondono a temperature presso a poco uguali. Se poi il liquido a ha un punto critico più elevato del liquido b , allora i gradi critici di a corrisponderanno a temperature volgari più alte che non le temperature volgari che corrispondono agli stessi gradi critici per b : il coefficiente vero di dilatazione ad uno stesso grado critico sarà minore per a che per b ed a fortiori sarà minore alla stessa temperatura volgare, *qualunque sia questa temperatura*. Partendo dunque da 0 gradi per esempio il volume sarà sempre a tutte le altre temperature volgari più piccolo di quello di b .

IV. Esaminiamo ora la proposizione (B).

Siano $(0,0)$, (t_1, t_1') , (t_2, t_2') , $t_3, t_3')$. . . (t_n, t_n') le coppie di

(1) Intendiamo per gradi critici le temperature che corrispondono alle divisioni dello intervallo di temperatura fra lo zero assoluto e la temperatura critica assoluta, in cento parti uguali.

temperature le quali corrispondono per i due liquidi a volumi uguali: sarà per la proposizione (B)

$$(B) \text{ bis} \quad \frac{t_1}{t_1'} = \frac{t_2}{t_2'} = \frac{t_3}{t_3'} = \dots = \frac{t_n}{t_n'} = \frac{1}{\alpha}$$

essendo α una costante: siano

$$V_t = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4$$

$$V_{t'} = 1 + A't' + B't'^2 + C't'^3 + D't'^4$$

le formole che collegano il volume colla temperatura per due liquidi dati è chiaro che dovrà aversi

$$1 = \frac{At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4}{A'\alpha t + B\alpha^2 t^2 + C\alpha^3 t^3 + D\alpha^4 t^4}$$

qualunque sia t , acciò che la (B) bis sia soddisfatta:

È chiaro dunque che dovrà esser perciò

$$(1) \quad \begin{cases} A = A'\alpha \\ B = B'\alpha^2 \\ C = C'\alpha^3 \\ D = D'\alpha^4 \end{cases}$$

L'esame delle formole date da Thorpe, da Kopp, da Pierre da Hirn ecc. mostrano che tali condizioni (1) non sono soddisfatte.

Queste condizioni (1) sarebbero soddisfatte, se le dilatazioni dei diversi liquidi potessero esprimersi con una formola $V_t = \left(1 + \frac{Kt}{n}\right)^n$ proposta dal Mendeleeff: ma vedremo fra poco che tale formola non può applicarsi:

La proposizione (B) del Mendeleeff si trova applicabile nel caso che i due liquidi abbiano presso a poco la stessa temperatura critica, perchè in tal caso quelle coppie di temperature corrispondono prossimamente a dei gradi critici uguali, ma in questo caso i due liquidi avrebbero anche un coefficiente di dilatazione presso a poco uguale alla stessa temperatura, e le regole riescono di poca utilità. È chiaro poi che se invece delle coppie di temperature (0,0) (t_1, t_1'), (t_2, t_2') . . . (t_n, t_n') si prendessero delle coppie di temperature corrispondenti a gradi critici uguali, cioè le coppie (δ, τ), ($\delta + \delta_1, \tau + \tau_1$), ($\delta + \delta_2, \tau + \tau_2$) . . . ecc. allora si avrebbe per la formola di Van der Waals sopraricordata

$$\frac{\delta_1}{\tau_1} = \frac{\delta_2}{\tau_2} = \frac{\delta_3}{\tau_3} = \dots \text{ecc.}$$

Nelle tavole seguenti sono stati estesi i calcoli di Mendeleeff a diversi liquidi, di cui si conosce la dilatazione ad alte temperature:

	$V_{t_1} = 1,0125$	$V_{t_2} = 1,0250$	$V_{t_3} = 1,050$	$V_{t_4} = 1,100$	$V_{t_5} = 1,150$	$V_{t_6} = 1,200$
Etere (Hirn)	$t_1 = 8^{\circ},9$	$t_2 = 17^{\circ},2$	$t_3 = 32^{\circ},5$	$t_4 = 59^{\circ},3$	$t_5 = 81^{\circ},7$	$t_6 = 100^{\circ},1$
Alcool (Hirn)	$t_1' = 14,4$ $t_1 = 0,618$	$t_2' = 26,1$ $t_2 = 0,659$	$t_3' = 46,7$ $t_3 = 0,696$	$t_4' = 83,8$ $t_4 = 0,716$	$t_5' = 112,6$ $t_5 = 0,726$	$t_6' = 138,4$ $t_6 = 0,739$
Solfuro di carbonio (Hirn)	$t_1' = 10^{\circ},5$ $t_1 = 0,0848$	$t_2' = 20^{\circ},8$ $t_2 = 0,827$	$t_3' = 40^{\circ},4$ $t_3 = 0,804$	$t_4' = 76^{\circ},0$ $t_4 = 0,780$	$t_5' = 106^{\circ},5$ $t_5 = 0,766$	$t_6' = 132^{\circ},2$ $t_6 = 0,757$
Cloruro di carbonio (Hirn) (CCl_4)	$t_1' = 11^{\circ},3$ $t_1 = 0,788$	$t_2' = 21,9$ $t_2 = 0,785$	$t_3' = 41,8$ $t_3 = 0,777$	$t_4' = 77^{\circ},3$ $t_4 = 0,767$	$t_5' = 108,2$ $t_5 = 0,754$	$t_6' = 134,8$ $t_6 = 0,743$
Essenza di trementina (Hirn)	— — —	— — —	$t_3' = 55^{\circ},7$ $t_3 = 0,583$	$t_4' = 100,0$ $t_4 = 0,593$	$t_5' = 139,6$ $t_5 = 0,584$	$t_6' = 174,1$ $t_6 = 0,575$
Acqua (Hirn)	$t_1' = 51^{\circ},4$ $t_1 = 0,473$	$t_2' = 74^{\circ},1$ $t_2 = 0,332$	$t_3' = 108^{\circ},6$ $t_3 = 0,399$	$t_4' = 138^{\circ},6$ $t_4 = 0,374$	$t_5' = 196,8$ $t_5 = 0,415$	— — —
Anilina (Thorpe)	$t_1' = 14^{\circ},4$ $t_1 = 0,618$	$t_2' = 28,6$ $t_2 = 0,601$	$t_3' = 56^{\circ},2$ $t_3 = 0,579$	$t_4' = 107,3$ $t_4 = 0,553$	$t_5' = 152,3$ $t_5 = 0,535$	— — —
Pentacloreetano (Thorpe)	$t_1' = 13,3$ $t_1 = 0,674$	$t_2' = 26^{\circ},2$ $t_2 = 0,635$	$t_3' = 62^{\circ},4$ $t_3 = 0,624$	$t_4' = 100^{\circ},5$ $t_4 = 0,590$	$t_5' = 143,3$ $t_5 = 0,569$	— — —
Alcole allitico (Thorpe)	$t_1' = 12^{\circ},2$ $t_1 = 0,729$	$t_2' = 24^{\circ},0$ $t_2 = 0,717$	$t_3' = 46^{\circ},6$ $t_3 = 0,697$	$t_4' = 86^{\circ},0$ $t_4 = 0,689$	— — —	— — —

Da questa tavola si scorge che i rapporti $\frac{t_n}{t_1'}$ sono ben lungi da essere costanti per ciascun liquido, ma variano assai, specialmente alle elevate temperature e con legge diversa per diversi liquidi. Onde la regola (B) del Mendeleeff non può ritenersi applicabile che per basse temperature ed anche in questo caso solo in via approssimativa.

V. Esaminiamo ora la formula (C) e l'altra (D) che ne consegue.

In primo luogo in quella formola non essendo indicata la pressione si intende subito come essa non possa esprimere una legge fisica: Inoltre una semplice osservazione ci farà vedere come non possa nemmeno dirsi in generale empiricamente approssimata:

Infatti per esprimere la dilatazione dei liquidi, Pierre, Hirn, Kopp, Thorpe, ecc. hanno ricorso alla formola (1)

$$V_t = 1 + at + bt_2 + ct_3 + dt_4$$

Invece sviluppando quella di Mendeleeff si ha

$$V_t = \frac{1}{1 - Kt} = 1 + Kt + K^2t^2 + K^3t^3 + K^4t^4$$

e si dovrebbe avere perciò per diversi liquidi

$$\frac{b}{a} = \frac{c}{b} = \frac{a}{c} = K = a$$

relazione che non sussiste: anzi molte volte alcuno dei coefficienti c o d è negativo.

Per ultimo, aggiungeremo che calcolando dietro i dati sperimentali il valore di K ; si trova che per ciascheduno liquido esso cresce con le temperature elevate: e cominceremo questo confronto con gli idrocarburi del petrolio (2) dei quali non abbiamo determinato le dilatazioni.

K è calcolato con la formola

$$K_{0,t} = \frac{D_0 - D_t}{tD_0}$$

(1) Si eccettuino alcuni pochi liquidi per quali è stata adoperata l'altra
 $\log V_t = \alpha t + \beta t_2 + \gamma t_3$

(2) *Bartoli e Stracciati*. Le proprietà fisiche degli idrocarburi del petrolio di Pensilvania: Memoria presentata alla R. Accademia dei Lincei il 16 giugno 1884.

dove D_0 e D_t sono le densità a zero ed a t gradi (la temperatura t essendo contata sul termometro ad aria).

Idruro di amilo (C_5H_{12})	$K_{0,15}=0,001$	431	$K_{0,30}=0,001$	516	
Idruro di caproilo (C_6H_{14})	$K_{0,15}=0,001$	162	$K_{0,30}=0,001$	263	$K_{0,68}=0,001$ 282
Idruro di enantilo C_7H_{17}	$K_{0,15}=0,001$	158	$K_{0,30}=0,001$	160	$K_{0,93}=0,001$ 254
Idruro di caprilo C_8H_{18}	$K_{0,15}=0,001$	078	$K_{0,30}=0,001$	087	$K_{0,117}=0,001$ 052
Idruro di pelargilo C_9H_{20}	$K_{0,15}=0,001$	039	$K_{0,30}=0,001$	030	$K_{0,235}=0,001$ 085
Idruro di rutilo $C_{13}H_{22}$	$K_{0,15}=0,000$	9334	$K_{0,30}=0,000$	0852	$K_{0,154}=0,001$ 005
Idruro di undecilo $C_{11}H_{24}$	$K_{0,15}=0,000$	9031	$K_{0,30}=0,000$	9403	$K_{0,175}=0,009$ 9714
Idruro di laurilo $C_{12}H_{26}$	$K_{0,15}=0,080$	9201	$K_{0,30}=0,000$	9357	$K_{0,180}=0,000$ 9403
Idruro di cocinilo $C_{13}H_{28}$	$K_{0,15}=0,000$	8519	$K_{0,30}=0,000$	8924	$K_{0,215}=0,000$ 8893
Idruro di miristilo $C_{14}H_{30}$	$K_{0,15}=0,050$	8165	$K_{0,30}=0,000$	8706	$K_{0,223}=0,000$ 8954
Idruro di benilo $C_{25}H_{32}$	$K_{0,15}=0,000$	8005	$K_{0,30}=0,000$	8378	$K_{0,241}=0,000$ 8693
Idruro di palmitilo $C_{16}H_{34}$	$K_{0,15}=0,000$	7509	$K_{0,30}=0,000$	7835	$K_{0,360}=0,000$ 8262

Si vede dunque che per questi idrocarburi, e per temperature inferiori a quelle della ebollizione sotto la pressione ordinaria i valori di K calcolati per uno stesso liquido non crescono molto alle diverse temperature, ma pure è evidente che crescono sensibilmente col crescere della temperatura.

Calcoliamo ora i valori di K alle diverse temperature colla formola $V_t = \frac{1}{1-Kt}$, ed insieme i valori T_c con la formola di Thorpe e Rücker, per alcuni liquidi dei quali si conosce la dilatazione fino alle alte temperature.

Incominciamo dall'etere $C_4H_{10}O$ pel quale Clausius ha determinato con la sua formola, il volume specifico (volume dell'unità di massa) allo stato liquido (1), fino alla temperatura critica si ottiene:

VALORI DI			
	$K_{0,t}$	T_c	$T_c - 270$ temperatura critica volgare
$t = + 40^\circ$	0,00 1701	430,5	+ 157°,5
$t = + 60^\circ$	1797	414,6	+ 141°,6
$t = + 80^\circ$	1905	398,8	+ 125,8
$t = + 100^\circ$	2033	382,4	+ 109,4
$t = + 120^\circ$	2182	365,7	+ 92,7
$t = + 140^\circ$	2371	347,3	+ 74,3
$t = + 160^\circ$	2620	327,3	+ 54,3
$t = + 180^\circ$	3029	301,5	+ 28°,5
$t = + 190^\circ$	3697	200,5	- 72°,5

(1) Ben s'intende che il volume specifico determinato così è proprio alla temperatura considerata, ed alla pressione prodotta del vapore saturo alla stessa temperatura (Clausius, Ann. de Chim. et de Phys. Vs. T. XXX, p. 460, 1853).

Qui sotto sono eseguiti gli stessi calcoli per diversi liquidi la cui dilatazione termica sotto la pressione costante di 11,5 metri di mercurio, fu studiata dall'Hirn fino a temperature molto elevate (2).

	t	$K_{0,t}$ calcolato fra 0° e t gradi	T_c temperatura critica assoluta dedotta da questo valore di K	$t_c =$ $= T_c - 273$
Acqua H_2O	+ 100°	0,0004136	1345,2	1072,2
	+ 120°	4711	1198,7	925,7
	+ 140°	5259	1087,2	814,2
	+ 160°	5759	1004,7	731,7
	+ 180°	6251	936,4	663,4
Alcole $C_2H_5 OH$	+ 200°	6859	865,4	592,4
	+ 50°	0,001026	621,9	348,9
	+ 100°	1130	578,3	305,3
	+ 150°	1293	523,0	250,0
	+ 200°	1614	446,3	173,3
Etere $C_4H_{10}O$	+ 21°,55	1432	485,6	212,6
	+ 34°,95	1471	476,5	203,5
	+ 60,67	1537	461,8	188,8
	+ 82,90	1602	448,6	175,6
	+ 102,59	1674	334,9	161,9
Essenza di tremen- tina	+ 123,20	1770	418,9	145,9
	+ 133,66	1826	410,4	137,4
	+ 40°	0,0008223	744,5	471,5
	+ 80°	8901	698,2	425,2
	+ 120°	9228	678,3	405,3
Solfuro di carbonio CS_2	+ 160°	9461	665,0	392,0
	+ 40°	0,001178	560,8	287,8
	+ 80°	1199	553,6	280,6
	+ 120°	1242	439,1	266,1
	+ 160°	1312	517,5	244,5

(1) Per l'acqua l'enormi differenze fra i valori di T_c potrebbero in parte attribuirsi a questo, che nella formula di Van der Waals, a cui Thorpe e Rucher ricorrono, per formare la (D), non è tenuto conto delle forze di cristallizzazione che esistono nell'acqua a basse temperature,

(2) Hirn; Mémoire sur la Thermodynamique (Paris 1867, p. 18).

	t	$K_{0,t}$ calcolata fra 0 e t gradi	T_c temperatura critica assoluta dedotta da questo valore di K	$t_c =$ $=T_c - 273$	t_c trovato sperimental- mente
Cloruro di carbo- nio CCl_4 Hirn Memoria citata	+ 30°	0,001124	581,4	308,4	292,5 Avenarius
	+ 70°	1169	564,3	291,3	
	+ 110°	1207	550,7	277,7	
	+ 150°	1259	533,4	260,4	
Ammoniaca AzH_3 Andreeff (1) Ossido nitroso Andreeff (1) Anidride carbo- nica CO_2 Andreeff (1)	+ 5°	0,002078	377,1	104,1	+ 31° Andrews + 32° Sarrau
	+ 10°	2095	374,1	101,1	
	+ 15°	2129	371,3	98,3	
	+ 20°	2153	368,7	95,7	
	+ 5°	4132	257,5	-15,5	
	+ 10°	4334	251,8	-21,2	
	+ 15°	4743	241,9	-31,1	
	+ 20°	5365	229,7	-43,3	
	+ 5°	5228	231,6	-41,4	
	+ 10°	5527	226,9	-46,1	
	+ 15°	5889	221,4	-51,6	
	+ 20°	6358	215,1	-57,9	
	+ 25°	6928	208,6	-64,4	
Cloruro di etile $\text{C}_2\text{H}_5\text{.Ch}$ Drion (2)	+ 10°	0,001512	467,2	194,2	+ 182°,6 Sajatschewski
	+ 30°	1567	455,5	182,5	
	+ 50°	1613	446,5	173,5	
	+ 70°	1663	437,1	164,1	
	+ 90°	1729	425,7	152,7	
	+ 110°	1777	412,1	139,1	
	+ 130°	1932	395,3	122,3	
(1) Vedi Watts, Dictionnary of Chemistry, vol. III, p. 66. (2) Watts, ibidem.					

	t	$K_{0,t}$ calcolato fra 0° e t gradi	T_c Temperatura critica assoluta dedotta da questo valore di K	$t =$ $= T_c - 273$	t_c trovato sperimental- mente
Perossido di azoto	+ 10°	0,001430	479,3	206,3	+ $155^\circ,4$ Sajatschewski
	+ 30°	1488	472,5	199,5	
Drion (1)	+ 50°	1540	460,3	187,3	
	+ 70°	1624	444,3	171,3	
	+ 90°	1724	426,5	153,5	
Anidride solforosa	+ 10°	1774	418,3	145,3	
	+ 20°	1810	412,7	139,7	
Drion (1)	+ 30°	1847	407,2	134,2	
	+ 40°	1882	402,2	129,2	
	+ 60°	1958	391,8	118,8	
	+ 80°	2048	379,9	106,9	
	+ 100°	2185	365,3	92,3	
	+ 130°	2507	335,9	62,9	

Si vede da questa tavola che il valore di K cresce col crescere della temperatura t e specialmente cresce con rapidità quando le temperature sorpassano molto quelle della ordinaria ebollizione: mentre come è naturale conseguenza, il valore di T_c calcolato con la formola di Thorpe e Rücker, decresce col crescere della temperatura t ; e tale decrescimento è tenuto più sensibile per quanto più t si discosta dal punto ordinario di ebollizione per accostarsi al punto critico.

(1) Watts, Dictionary of Chemistry, Vol. III, p. 66.

Segue di qui che la formola di Mendeleeff è affatto inesatta e così pure è inesatta quella di Thorpe e Rücker, per le temperature t che sono superiori al punto ordinario di ebollizione, e tanto più per quanto più se ne discostano crescendo.

VI. Se però ci si limita a valori di t assai più bassi del punto ordinario di ebollizione allora i valori di K vengono, per la maggior parte dei liquidi, abbastanza concordi; e così pure sensibilmente concordi vengono i valori di T_c e non molto diversi dai valori trovati per T_c sperimentalmente.

Nella tavola seguente sono i valori di T_c dedotti con la formola Thorpe e Rücker dalle determinazioni di dilatazioni termiche fatte dal Torpe (1).

(1) Thorpe, Journal of the chemical Society, March 1880, p. 141 e pag. 327.

Nome	Formola	T_c valore calcolato con le formole di Thorpe e Rücker	T_c trovato sperimental- mente
Cloruro di etilene	$C_2H_4Cl_2$	per $t = 30^\circ$ $T_c = 572,5$; per $t = 50^\circ$ $T_c = 574,8$ per $t = 80^\circ$ $T_c = 566,9$	556° Pawlewski
Cloruro di etilidene	$C_2H_4Cl_2$	pe $t = 20^\circ$ $T_c = 543,8$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 520,7$ per $t = 60^\circ$ $T_c = 517,3$	537,5 Pawlew
Cloruro di metene	CH_2Cl_2	per $t = 10^\circ$ $T_c = 646,0$ per $t = 35^\circ$ $T_c = 542,5$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 509,7$	518,4 Nadejdine
Cloroformio	$CHCl_3$	per $t = 20^\circ$ $T_c = 540,9$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 537,6$ per $t = 60^\circ$ $T_c = 533,3$	533,6 Sajotschewski
Tetracloruro di carbonio	CCl_4	per $t = 10^\circ$ $T_c = 553,0$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 554,7$ per $t = 70^\circ$ $T_c = 550,3$	558,3 Pawlew
Alcole allilico	C_3H_5OH	per $t = 30^\circ$ $T_c = 638,4$ per $t = 60^\circ$ $T_c = 620,9$ per $t = 90^\circ$ $T_c = 607,3$	544,9 Nadejdine
Acetone	C_3H_6O	per $t = 40^\circ$ $T_c = 503,0$ per $t = 30^\circ$ $T_c = 497,9$ per $t = 50^\circ$ $T_c = 494,4$	505,8 Nadejdine
Ottane	C_8H_{18}	per $t = 20^\circ$ $T_c = 565,9$ per $t = 70^\circ$ $T_c = 568,4$ per $t = 130^\circ$ $T_c = 555,7$	574,6 Pawlew
Diisobutilene	C_8H_{18}	per $t = 30^\circ$ $T_c = 558$, per $t = 70^\circ$ $T_c = 553,3$ per $t = 110^\circ$ $T_c = 539,3$	543,8 Pawlew
Tetracloruro di silicio	$SiCl_4$	per $t = 20^\circ$ $T_c = 506,6$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 502,4$ per $t = 60^\circ$ $T_c = 498,2$	508 a 513 Mendeleeff
Tricloruro di fosforo	$PhCl_3$	per $t = 40^\circ$ $T_c = 568,4$ per $t = 40^\circ$ $T_c = 566,8$ per $t = 70^\circ$ $T_c = 562,4$	558 Pawlew

Possiamo dunque dire che la formola di Mendeleeff come quella di Thorpe e Rüchler possono ritenersi come approssimate, quando i valori di K , o di T_c si calcolino per temperature inferiori a quelle della ordinaria ebollizione, ossia per temperature in cui la tensione del vapore è piccola (inferiore alla atmosfera). Però per quei liquidi i quali come l'acqua presentano delle singolarità nella dilatazione, s'intende che tali formole non possono in niun caso applicarsi; anzi in questi casi nemmeno l'equazione (I) di Van der Waals riesce applicabile.

PARTE SECONDA

VII. Nel caso in cui la formola di Mendeleeff $V_t = \frac{1}{1-Kt}$ sia applicabile, si può facilmente dimostrare la seguente proposizione

« Il modulo di dilatazione H della formola $V_T = \frac{1}{1-HT}$ (dove T è la temperatura contata dallo zero assoluto) è pei diversi liquidi in ragione inversa della temperatura critica assoluta ».

Infatti, nella formola di Van der Waals

$$(I) \quad \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dT} \cdot T_c = C$$

ponendo per V_T e per $\frac{dV_T}{dT}$ i valori dedotti dalla formola $V_T = \frac{1}{1-HT}$ si ha:

$$\frac{H}{1-HT} T_c = C$$

ovvero

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{HT_c} - \frac{T}{T_c} \quad (II)$$

C è funzione solo di T ed ha per liquidi differenti lo stesso valore per valori di T proporzionali a T_c ; quindi per $\frac{T}{T_c} = \text{costante}$ dovendo $\frac{1}{C}$ essere costante, sarà per tutti i liquidi costante anche $\frac{1}{HT_c}$ e quindi anche

$$HT_c = \text{costante} \quad (E)$$

VIII. Un modo semplice di calcolare bene la temperatura critica assoluta di un liquido di cui si conosce esattamente la dila-

tazione entro un certo intervallo di temperatura, ed al quale sia applicabile la formola di Van der Waals

$$\frac{1}{V_t} \frac{dV_t}{dt} \cdot T_c = C$$

è il seguente:

Trovato un primo valore approssimato della temperatura critica (e questo valore approssimato si può avere anche dalla formola di Thorpe e Rücker, come pure da altre considerazioni, come quella per es. che al punto critico deve essere nullo il calore di trasformazione del liquido in vapore (*Acenarius*), o che deve essere nulla la costante capillare (*Thorpe*), o che il volume specifico del vapore deve uguagliare quello del liquido; ecc. ecc.) servendosi di questo primo valore approssimato si calcola la temperatura volgare corrispondente ad un grado critico intorno al quale si conosce esattamente la dilatazione termica del liquido, e nel quale la tensione del vapore saturo sia piccola (inferiore possibilmente ad una atmosfera): Sia α' il coefficiente vero di dilatazione del liquido a questo grado critico, e T' la temperatura critica assoluta che si vuole determinare, e siano α e T il coefficiente vero di dilatazione allo stesso grado critico e la temperatura critica assoluta di un altro liquido (che si scioglierà tale che le sue proprietà fisiche e la costituzione si avvicinino a quelle del liquido in esame) si avrà

$$T' = \frac{\alpha T}{\alpha'}$$

donde un valore più approssimato della temperatura critica assoluta, servendosi di questo valore T' , si ricalcoli la temperatura volgare corrispondente allo stesso precedente grado critico, si avrà

$$T'' = \frac{\alpha T}{\alpha''}$$

e così di seguito.

È chiaro che se la formula di Van der Waals sopra ricordata è applicabile al liquido esaminato (1), si potrà con approssimazioni successive avvicinarsi quanto si vuole al vero valore della temperatura critica.

Firenze, 20 Luglio 1884. Gabinetto di Fisica dello Istituto Tecnico.

(1) *Van der Waals*. Die continuität des gasförmigen und flüssigen zustandes; pag. 157 della traduzione tedesca, prova con diversi esempi

l'applicabilità della formola $\frac{1}{V_t} \frac{dV_t}{dt} T_c = C$.

**Esame di una relazione fra il punto critico
e il punto di ebollizione
data dal sig. Pawlewski e dal sig. Nadejdine**

nota di ADOLFO BARTOLI.

I. Il sig. Pawlewski (1) al quale si devono molte determinazioni di punti critici (o temperature critiche) ha trovato per gli eteri composti $C_n H_{2n} O_2$.

la regola seguente, che « la differenza fra la temperatura critica T_k e la temperatura ordinaria di ebollizione T_{760} (cioè sotto la pressione di m. 0,76) è costante ed uguale in media a $182^{\circ},3$.

In prova di ciò il Pawlewski aggiunge la seguente tabella.

TAVOLA I.

		T_k Temp. critica	T_{760} Temp. di ebollizione norm.	$T_k - T_{760}$
Formiato etilico	$C_3H_6O_2$	238,6	55,7	182,9
Formiato propilico	$C_4H_8O_2$	267,5	85,1	182,3
Formiato isoamilico	$C_6H_{12}O_2$	304,6	121,8	182,8
Acetato metilico	$C_3H_6O_2$	239,8	57,1	182,7
Acetato etilico	$C_4H_8O_2$	256,3	75,0	181,5
Acetato propilico	$C_5H_{10}O_2$	282,4	100,3	182,1
Acetato butilico norm.	$C_6H_{12}O_2$	305,9	123,7	182,2
Acetato isobutilico	$C_6H_{12}O_2$	295,8	114,6	181,2
Propionato metilico	$C_4H_8O_2$	262,7	80,0	182,7
Propionato etilico	$C_5H_{10}O_2$	280,6	98,5	182,1
Propionato propilico	$C_7H_{12}O_2$	304,8	122,3	182,5
Propionato isobutilico	$C_6H_{14}O_2$	318,7	135,8	182,9
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	304,3	121,7	182,6
Butirrato propilico	$C_7H_{14}O_2$	326,6	144,7	182,3
Isobutirrato metilico	$C_5H_{10}O_2$	273,6	91,7	181,9
Isobutirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	290,4	108,6	181,8
Isobutirrato propilico	$C_7H_{14}O_2$	316,0	133,4	182,6
Media				182,3

(1) Br. Pawlewski, Ueber die Kritischen temperaturen der zusammengesetzten Ester. Chem. Ber. 15, pag. 2460-64 (1882).

onde per gli eteri $C_n C_{2n} O_2$ si ha

$$(I) \quad T_k - T_f = \text{costante}$$

e la costante è uguale a 182,3.

Per gli idrocarburi della serie $C_n H_{2n}$ il sig. Nadejdine (1) trova

$$(II) \quad T_k - T_f = 156^{\circ},6$$

allo stesso risultato giunge il Pawlewski (2), soltanto trova un diverso valore per la costante

$$(II \text{ bis}) \quad T_k - T_f = 163^{\circ}$$

In questo breve esame critico dimostrerò che le formole I e II sono *puramente empiriche e casuali*.

II. Innanzi tutto per le altre serie omologhe non si hanno le relazione (I, II) cioè le differenze $T_k - T_f$ non si mostrano così costanti. Ma se la relazione (I) esprimesse una legge fisica dovrebbe valere anche per temperature corrispondenti qualunque (3), vale a dire, anche quando si considerino le temperature di ebollizione sotto una pressione diversa dalla atmosferica: Scegliendo per esempio 60 millimetri per nuova pressione e indicando con T_{60} le temperature di ebollizione sotto la pressione di 60 millimetri di mercurio (4) si avrebbe per gli stessi eteri della tavola precedente:

(1) A. Nadejdine, Beiblätter zu den Annalen der Physik Bd. VII, s. 678 (1883).

(2) Br. Pawlewski, Ueber die Kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten. Chem. Ber. 16, p. 2633-36 (1883)

(3) Chiamo col *Clausius*, temperature corrispondenti di due liquidi, quelle alle quali i loro vapori saturi hanno la stessa tensione *Clausius*, Pogg. Ann. Bd. LXXXII, p. 274, anno 1854.

(4) Queste temperature T_{60} sono state da me dedotte col calcolo o graficamente dalle esperienze del Naccari e Pagliani e dello Schumann, ec.

Naccari e Pagliani. Nuovo Cimento 3^a s. T. X, p. 57.

Schumann, Annalen der Physik und Chemie (1881) Bd. XII s. 48.

TAVOLA II.

		T_k	T_{60}	$T_k - T_{60}$
Formiato etilico	$C_3H_6O_2$	238°,6	— 3°,67 Na	242,4
Formiato propilico	$C_4H_8O_2$	267,4	+19°,6 Sch	247,8
Formiato isoamilico	$C_6H_{12}O_2$	304,8	+53,5 Sch	251,1
Acetato metilico	$C_3H_6O_2$	239,8	+ 0,95 Sch	238,85
Acetato etilico	$C_4H_8O_2$	250°,5	15,52 Na	241,0
Acetato propilico	$C_5H_{10}O_2$	282,4	34,8 Sch	247,6
Acetato isobutilico	$C_6H_{12}O_2$	295,8	47,8 Sch	248,0
Propionato metilico	$C_4H_8O_2$	262,7	18,1 Sch	244,6
Propionato etilico	$C_5H_{10}O_2$	280,6	34,60 Na	246,0
Propionato propilico	$C_6H_{12}O_2$	304,8	53,8 Sch	251,0
Propionato isobutilico	$C_7H_{14}O_2$	318,7	68,2 Sch	250,5
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	304,3	50,2 Sch	254,1
Butirrato propilico	$C_7H_{14}O_2$	326,6	70,5 Sch	256,1
Isobutirrato metilico	$C_5H_{10}O_2$	273,6	27,3 Sch	246,3
Isobutirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	290,4	43,3 Sch	247,1
Isobutirrato propilico	$C_7H_{14}O_2$	316,0	62,9 Sch	253,1

Come si vede le differenze $T_k - T_{60}$ variano da 239 a 256 entro limiti dunque assai estesi: Ho preso a caso la pressione di 60 m.; ma qualunque altra pressione si scelga, si troverà che quelle differenze che dovrebbero essere costanti secondo la regola di Pawlowski variano assai pei diversi eteri: D'altra parte, se la proposizione enunciata dal Pawlowski fosse l'esperienza di una legge fisica ne discenderebbe come conseguenza l'esattezza della legge di Dalton (1) per la serie degli eteri $C_nH_{2n}O_2$: ma questa legge se fu trovata inesatta in generale dal Regnault, è pure inesatta in particolare per la serie degli eteri $C_nH_{2n}O_2$. Ciò è dimostrato chiaramente dalla tavola seguente dove i valori di T_{1260} e T_{60} sono stati dedotti o col calcolo o graficamente dalle esperienze sovraccitate del Naccari e Pagliani e dello Schumann.

(1) Quella delle due leggi di Dalton che si enunciava « i vapori di tutti i liquidi volatili hanno la stessa tensione massima, a distanze uguali dalla temperatura ordinaria di ebollizione ».

Il Regnault (Memoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France, Parigi 1862, Vol. XXVI, p. 659-661) dimostrò che questa regola non è giusta.

TAVOLA III.

	T_{60}	T_{760}	T_{1260}	$T_{760} - T_{60}$	$T_{1260} - T_{760}$	$T_{1260} - T_{60}$	
Formiato metilico	-23°.0	+32°.2	+46°.3	55.2	14.1	69.3	Sch
" etilico	-3.67	54.34	69.29	58.01	14.95	72.96	Nac
" etilico	-4.3	54.4	69.6	58.7	15.2	73.9	Sch
" propilico	19.6	81.0	97.2	61.4	16.2	77.6	Sch
" isobutilico	32.6	97.9	114.7	65.3	16.8	82.1	Sch
" amilico	53.5	123.3	142.3	69.8	19.0	88.8	Sch
Acetato metilico	0.95	57.5	72.0	56.55	14.5	71.05	Sch
" etilico	15.52	75.93	93.12	60.41	17.19	77.60	Nac
" etilico	—	—	—	—	—	—	—
" propilico	34.8	100.8	118.2	66.0	17.4	83.4	Sch
" isobutilico	47.8	116.3	134.2	68.5	17.9	86.4	Sch
Propionato metilico	18.1	79.9	95.9	61.8	16.0	77.8	Sch
" etilico	34.60	99.39	116.64	64.79	17.25	82.04	Nac
" etilico	34.9	98.3	115.6	63.4	17.3	80.7	Sch
" propilico	53.8	122.2	140.5	68.4	18.3	86.7	Sch
" isobutilico	68.2	136.8	155.8	68.6	19.0	87.6	Sch
" amilico	85.2	160.2	183.3	75.0	23.1	98.1	Sch
Butirrato metilico	39.0	102.3	119.8	63.3	17.5	80.8	Sch
" etilico	50.2	119.9	138.2	69.7	18.3	88.0	Sch
" propilico	70.5	142.5	161.6	72.0	19.1	91.1	Sch
" isobutilico	81.1	156.9	176.5	75.7	19.6	95.3	Sch
" amilico	99.1	178.6	199.7	79.5	21.1	100.6	Sch
Isobutirrato metilico	27.3	92.3	109.3	65.0	17.0	82.0	Sch
" etilico	43.3	110.1	128.3	66.8	18.2	83.0	Sch
" propilico	62.9	133.9	151.8	71.0	17.9	88.9	Sch
" isobutilico	74.7	146.6	166.4	71.9	19.8	91.7	Sch
" amilico	92.0	168.8	190.1	76.8	21.3	98.1	Sch
Valerianato metilico	49.3	116.7	134.9	67.4	18.2	85.6	Sch
" etilico	64.2	134.3	153.2	70.1	18.9	89.0	Sch
" propilico	82.4	155.9	176.1	73.5	20.2	93.7	Sch
" isobutilico	91.5	168.7	188.0	77.2	19.3	96.5	Sch

In fine aggiungerò che anche le differenze $T_k - T_{760}$ della tavola I presenterebbero anche esse delle diversità se i punti di ebollizione degli eteri T_{760} si prendessero dalle determinazioni di altri osservatori, dello Schumann per es. (memoria sopra citata).

Firenze 10 luglio 1884.

**Esperienza per provare
se il vetro è o no impermeabile ai gas:**

di ADOLFO BARTOLI.

I. Varie esperienze sono state fatte sin qui per cercare se i gaz, specialmente sotto forti pressioni possano penetrare attraverso il vetro, che è la sostanza che quasi unicamente adoperiamo per racchiudere e misurare i gaz negli apparecchi di fisica e di chimica della più grande precisione.

Tale questione poi offre anche un certo interesse per la teoria. Infatti non sembra probabile che le molecole dei varii gaz abbiano dimensioni più grandi dei pori del vetro, e non sembra nemmeno probabile che tutte le molecole gazoze siano trattenuate per l'azione delle forze esercitate dalle molecole del vetro; mentre tante altre sostanze ed in particolare molti metalli occludono e son permeabili ai diversi gas e in special modo all'idrogeno. (1)

Nota a tutti è l'elegante esperienza di Helmholtz per provare come il platino si lascia traversare dallo idrogeno elettrolitico. (2)

Il Quincke (3) ha fatto dirette esperienze sul vetro. Inchiudeva in tubi di vetro di 1 millimetro e mezzo di spessore, di capacità piuttosto grande, le sostanze che dovevano svolgere il gaz idrogeno, o carbonico, e saldava il tubo alla lampada. Pesato l'apparecchio con l'esattezza del decimo di milligrammo, non trovò nessun cangiamento di peso dopo chè per il rimescolamento delle sostanze contenute nel tubo si era svolto tanto gaz idrogeno che la pressione fosse salita fino a 25 atmosfere: e neppure trovò alcuna variazione di peso dopo diciassette anni, dopo il qual tempo la pressione era salita fino a 126 atmosfere.

Analoghi risultati egli ottenne con un altro tubo dove aveva svolto anidride carbonica per l'azione dell'acido solforico concentrato sul carbonato calcico.

II. Io ho dato all'esperienza quest'altra forma, la quale mi sembra adatta a svelare la più debole quantità di gaz che venisse

(1) Vedi Dizionarii di Chimica all'articolo *Occlusione*.

(2) Root ed Helmholtz; *Annali di Poggendorff* T. 159 pag. 416.

(3) Quincke, *Annali di Poggendorff*, Vol. 160 anno 1877.

a sfuggire attraverso le pareti di un tubo di vetro contenente del gaz con forte tensione.

Ho scelto un tubo di vetro lungo settanta centimetri e di un centimetro di diametro interno, le cui pareti più grosse, e di quasi 1 millimetro e mezzo, ad un estremo A andavano regolarmente assottigliandosi, procedendo verso l'altro estremo B fino a ridursi a quasi sette decimi o poco più di millimetro. Ho chiuso l'estremo B e poi pulitane con cura la superficie esterna l'ho ricoperto per un altezza di 10 centimetri di uno strato d'oro così spesso da condurre assai bene la corrente. Vi ho fasciato in alto una sottile lista di foglia d'oro che servisse da elettrodo. Ho curvato poi il tubo a doppia squadra: e vi ho introdotto per l'estremo A dello zinco in polvere ed acqua e una bolla di vetro sottilissima piena intieramente di acido solforico concentrato, chiusa alla lampada; poscia ho chiuso alla lampada l'estremo A, mentre con una pompa si manteneva il vuoto nell'interno del tubo.

Così preparato l'apparecchio si fissava solidamente ad un sostegno pel suo mezzo in modo che le due branche estreme di queste specie di U rovesciata fossero verticali: il ramo B dorato all'esterno veniva a immergersi per 6 centimetri in una vasca contenente una soluzione di solfato sodico.

Un'altro tubo esattamente uguale al precedente, aveva il ramo indorato immerso nella stessa vasca; soltanto questo secondo tubo conteneva nell'estremo A una mescolanza intima di clorato potassico e biossido di manganese ben secchi. I due rami indorati, immersi nella vasca potevano comunicare, per via delle appendici di oro con un circuito di cui faceva parte un interruttore e un galvanometro a specchio della più squisita sensibilità. Questo era un eccellente galvanometro ad aghi astatici, sistema Magnus, costruito dal Plath di Postdam successore del Sauerwald. (1) I due telaj di rame portavano ciascheduno due circuiti, ciascheduno composto di più migliaia di giri di filo di rame sottilissimo e bene isolato. Esso poteva servire benissimo come galvanometro differenziale.

Con un galvanometro così sensibile, non fu possibile di ridurre a zero la differenza di potenziale fra i due tubi dorati nem-

(1) La sensibilità era tale che bastava toccare i due serrafili con due lastre di ottone tagliate da due pezzi differenti, e tenute fra le dita, o semplicemente toccare i due serrafili con le mani un po' umide perchè l'ago deviasse di 90°.

meno dopo aver tenuto chiuso il circuito per varie settimane: preferii allora di servirmi del galvanometro come galvanometro differenziale, e feci comunicare i due tubi dorati cogli estremi di uno dei circuiti, mentre per l'altro circuito si faceva passare una derivazione (presa col mezzo di un reocordo) della corrente fornita da un elemento zinco amalgamato nel solfato di zinco; scelta questa derivazione tale che l'ago del galvanometro fosse a zero:

Allora scaldando rapidamente e convenientemente, senza scotere affatto gli estremi A dei due apparecchi; nell'uno si svolgeva ossigeno e nell'altro per la rottura dell'ampollina contenente l'acido solforico si svolgeva l'idrogeno, e per quanto l'esperienza procedesse rapidamente non osservai la più piccola deviazione galvanometrica.

La stessa esperienza l'ho ripetuta con due altri tubi anche questa volta con risultato negativo.

Io valuto la pressione prodotta nel tubo a idrogeno dalle 10 alle 20 atmosfere e in quello a ossigeno dalle 4 alle 8.

III. Ho modificata la esperienza precedente nella forma seguente; e che rassomiglia a quella data dall'Helmholtz, per provare la permeabilità del platino per l'idrogeno.

Una piccola vasca rettangolare contenente una soluzione di solfato sodico e divisa in due scompartimenti da una lastra di vetro sottilissima (una di quelle che si adoperava per conservare preparati al microscopio). Questa lastra è indorata dalle due faccie, ma la doratura è stata levata via a circa 3 millimetri di distanza dagli orli e le due faccie indorate possono comunicare con un galvanometro o con una pila per mezzo di liste di oro, le quali non pescano però nel liquido.

Un'elettrodo di oro è immerso in ciascheduno degli scompartimenti della vaschetta,

Uno degli elettrodi d'oro, quello di sinistra per es. e la faccia dorata corrispondente delle lastre di vetro si fanno comunicare coi due serratili di un telaio del galvanometro Plath; dopo varie settimane di chiusura del circuito si riduce a zero la deviazione del galvanometro facendo passare al solito una debolissima derivazione nell'altro telaio. Mentre il galvanometro è a zero se si fa passare una corrente anche forte per l'altro elettrodo di oro (quello di destra) e la faccia dorata corrispondente della lamina di vetro; (la lamina essendo negativa) non si osserva al galvanometro *nessuna deviazione*.

IV. Un interruttore molto semplice permetteva, quando s'impiegavano correnti polarizzanti un po' forti, di far passare la po-

larizzante pel voltmetro di destra immediatamente dopo aver aperto il circuito del galvanometro e di richiudere il circuito del galvanometro immediatamente dopo il distacco della corrente polarizzante. Ma di questo artificio rare volte feci uso.

V. *Sensibilità dei metodi precedenti.* Nelle condizioni di esperienze in cui mi era posto non è assegnare un numero troppo basso, $\frac{1}{1000000}$ di Daniell per una forza elettromotrice bene apprezzabile.

Per sviluppare questa forza elettromotrice di un milionesimo Daniell sarebbe bastato che l'idrogeno diffuso attraverso il vetro avesse coperta la faccia dorata con una densità di 34 milionesimi di millimetro cubo sopra un metro quadro, supposto che l'altro d'oro fosse rimasto nello stato anteriore (1). Tale densità corrisponderebbe in peso, a $\frac{1}{1000\ 000\ 000}$ di milligrammo di idrogeno sopra un metro quadro ossia a tre bilionesimi di grammo su metro quadro.

La sensibilità del metodo non è dunque inferiore a quella dell'esperienze di Quincke, e i risultati sono conformi: si conclude quindi che nelle « condizioni di pressione del gaz e di spessore » del vetro nelle quali io ho sperimentato il vetro si comporta « come impermeabile all'idrogeno ed all'ossigeno ». Ma la questione rimane indecisa per pressioni più forti e spessori più deboli.

VI. *Proposta di una nuova esperienza.* Per mettersi nelle condizioni migliori occorrerebbe potere sperimentare con pressioni fortissime (centinaja di atmosfere) e con uno spessore di vetro piccolissimo.

Nessuna difficoltà teorica impedisce la realizzazione di questa esperienza: si può infatti modificare la prima esperienza descritta in questa nota, separando il liquido dell'elettrolite dall'idrogeno con una lastrina sottilissima di vetro dorata dalla parte in contatto col liquido e sottoponendo liquido e idrogeno simultaneamente alla *stessa pressione gradatamente crescente*. Col solito metodo si cercherebbe di misurare se differenze apparissero nella forza elet-

(1) Bartoli. Su la corrente residua data dai deboli elettromotori ecc., Nuovo Cimento 3^a s. Vol. XI, p. 209 (anno 1882). Quivi è una tavola calcolata dietro le mie esperienze, nella quale sono iscritte le densità del deposito elettrolitico occorrente a produrre una data forza elettromotrice di polarità. Vedi anche, Bartoli, *Gazzetta Chimica*, Gennaio 1883.

tromotrice di polarità fra la lamina indorata e una uguale lastrina di oro immersa nello stesso liquido.

Però le difficoltà di preparare in perfette condizioni una siffatta esperienza sono tali che io non ho potuto per ora nemmeno tentarla coi mezzi che possiedo.

Firenze. Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico 14 maggio 1884.

Le temperature critiche e i volumi molecolari ai gradi critici (1) per gli idrocarburi $C_n H_{2n+2}$ del petrolio di Pensilvania

nota di ADOLFO BARTOLI ed ENRICO STACCIATI

I. In un lungo lavoro che fu letto alla R. Accademia dei Lincei nell'adunanza del 15 luglio decorso, abbiamo determinate tutte le principali proprietà fisiche degli idrocarburi $C_n H_{2n+2}$ isolati dal petrolio di Pensilvania, determinandole tutte per ciascheduno idrocarburo sopra una medesima porzione di liquido.

Abbiamo trovato così, per esprimere il peso specifico D_t ad una temperatura qualunque compresa fra 0° e l'ebollizione, le formule seguenti:

(1) Intendiamo per grado critico, la centesima parte dello intervallo di temperatura fra lo zero assoluto e la temperatura critica assoluta misurata col termometro ad aria.

Riserbiamo il nome di temperature *corrispondenti* a quelle a cui corrispondono nei diversi liquidi uguali tensioni dei loro vapori saturi: il nome di *temperature corrispondenti* fu adoperato in questo senso dal *Groschhaus* (Pogg. Ann. t. LXXVIII, p. 112 (anno 1849)) e dal *Clausius*, (Pogg. Ann. t. 82, p. 274, ed è accettato anche ora da molti fisici. Vedi per es. *Wroblewski*, Densità dell'ossigeno liquido (Ann. de Ch. et de Physique, 6^e serie, T. II, p. 309).

	Temperatura di ebollizione	Coefficiente medio di dilatazione fra 0° e l'ebollizione	Densità alla temperatura t compresa fra 0° e 30°	
Idruro di amilo C_6H_{12}	+ 30°,0	0,0015890	$D_t = 0,640251 [0,001\ 346\ 373t + 0,000\ 005\ 653\ 208t^2]$	
„ di caproilo C_6H_{14}	+ 68°	0,00140556	$D_t = 0,694990 [0,001\ 060\ 109t + 0,000\ 006\ 771\ 330t^2]$	
„ di enantilo C_7H_{16}	+ 92° a + 94°	0,00141992	$D_t = 0,732927 [0,001\ 456\ 064t + 0,000\ 000\ 436\ 491t^2]$	
Id. (dal petrolio grezzo C_7H_{16})	+ 92° a + 94°	0,00139875	$D_t = 0,730353 [0,001\ 449\ 004t + 0,000\ 000\ 861\ 898t^2]$	
Idruro di caprile C_8H_{18}	+ 116° a + 118°	0,00124160	$D_t = 0,746412 [0,001\ 068\ 842t + 0,000\ 000\ 841\ 496t^2]$	
„ di pelargilo C_9H_{20}	+ 136° a 138°	0,00126808	$D_t = 0,762360 [0,001\ 029\ 104t + 0,000\ 000\ 715\ 620t^2]$	
„ di ratilo $C_{10}H_{22}$	+ 158° a + 162°	0,00118594	$D_t = 0,774136 [0,000\ 906\ 298t + 0,000\ 002\ 629\ 383t^2]$	
„ di undecilo $C_{11}H_{24}$	+ 180° a 182°	0,00116581	$D_t = 0,781676 [0,000\ 865\ 812t + 0,000\ 002\ 491\ 556t^2]$	
„ di laurilo $C_{12}H_{26}$	+ 198° a + 200°	0,00113730	$D_t = 0,791512 [0,000\ 903\ 877t + 0,000\ 000\ 971\ 361t^2]$	
„ di cocinilo $C_{13}H_{28}$	+ 218° a + 220°	0,00108455	$D_t = 0,801699 [0,000\ 811\ 813t + 0,000\ 002\ 676\ 929t^2]$	
„ di miristilo $C_{14}H_{30}$	+ 236° a + 240°	0,00110872	$D_t = 0,812978 [0,000\ 822\ 841t + 0,000\ 001\ 592\ 986t^2]$	
„ di benilo $C_{15}H_{32}$	+ 258° a + 262°	0,00108814	$D_t = 0,822399 [0,000\ 765\ 179t + 0,000\ 002\ 356\ 519t^2]$	
„ di palmitilo $C_{16}H_{34}$	+ 278° a + 282°	0,00103782	$D_t = 0,828734 [0,000\ 711\ 498t + 0,000\ 002\ 468\ 680t^2]$	

Da queste formole si possono dedurre i volumi molecolari di Kopp (cioè il peso molecolare diviso per il peso specifico alla temperatura di ebollizione). Si trovano così per diversi idrocarburi i numeri seguenti :

		P peso molecolare	t temperatura di ebollizione	D peso specifico alla temperatura di ebollizione	$\frac{P}{D}$	Volume molecolare calcolato con le regole di Kopp	Δ incremento di volume portato da CH_2
Idruro di amilo	C_5H_{12}	72	+ 30°	0,611133	117,814	121	—
» di caproilo	C_6H_{14}	86	+ 68°	0,634359	135,570	143	17,756
» di enantilo	C_7H_{16}	100	+ 93°	0,647381	154,468	165	18,898
»	C_7H_{16}	100	+ 93°	0,646282	154,731	163	19,161
» di caprile	C_8H_{18}	114	+ 117°	0,653652	174,403	187	19,674
» di pelargilo	C_9H_{20}	128	+ 137°	0,649261	197,147	209	22,742
» di rutilo	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142	+ 160°	0,647529	219,246	231	22,149
» di undecilo	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	156	+ 181°	0,644800	241,935	253	22,639
» di laurilo	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170	+ 199°	0,644206	263,890	275	21,955
» di cocinilo	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	184	+ 219°	0,646906	284,431	297	20,541
» di miristilo	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198	+ 238°	0,641268	308,763	319	24,332
» di benilo	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	212	+ 260°	0,638504	332,026	341	23,263
» di palmitilo	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	+ 280°	0,639652	353,317	363	21,291

I volumi molecolari, secondo le regole di Kopp, dovrebbero soddisfare alla formola $V = 11 a + 5,5 b$, essendo a il numero degli atomi di carbonio e b quello degli atomi di idrogeno di cui la molecola dell'idrocarburo è costituita. Si vede al contrario che i valori di $\frac{P}{D}$ trovati coll'esperienza non soddisfano affatto alla regola di Kopp.

II. Thorpe e Rücker (1) combinando la formola di Van der Waals, la quale dice « *che ai gradi critici il coefficiente vero di dilatazione dei diversi liquidi è in ragione inversa della loro temperatura critica assoluta* » con la formola di Mendeleeff da noi esaminata nella memoria precedente

$$(1) \quad V_t = \frac{1}{1 - Kt}$$

hanno dedotto una relazione semplice fra la dilatazione di un liquido e la sua temperatura critica.

Indicando con V_t il volume del liquido alla temperatura assoluta T , essendo 1 il volume allo zero centigrado, la temperatura critica assoluta T_c è data dalla formola

$$(2) \quad T_c = \frac{TV_t - 273}{2(V_t - 1)}$$

alla quale sono giunti i sigg. Thorpe e Rücker.

III. Applicando la formola precedente (2) per determinare la temperatura critica degli idrocarburi dei petroli si trovano i numeri seguenti (1).

		T_c Tempera- tura critica assoluta	t_c Tempera- tura critica centigrada volgare	t_e punto di ebolli- zione	$t_c - t_e$
Idruro di amilo	C_5H_{12}	456,4	+183°,4	+30°	+453°,4
" caprilo	C_6H_{14}	522,3	+249,3	+68°	+481,3
" di enantilo	C_7H_{16}	557,5	+284,5	93	494,5
Idem dal petrolio grezzo	C_8H_{18}	542,2	+269,2	93	476,2
Idruro di caprilo	C_8H_{18}	586,3	+313,3	117	496,3
" pelargilo	C_9H_{20}	602,4	+329,4	137	492,4
" rutilo	$C_{10}H_{22}$	633,5	+360,5	160	500,5
" undecilo	$C_{11}H_{24}$	658,1	+385,1	181	504,1
" laurilo	$C_{12}H_{26}$	661,2	+388,2	199	489,2
" cocinilo	$C_{13}H_{28}$	686,9	+413,9	219	494,9
" miristilo	$C_{14}H_{30}$	700,8	+427,8	238	489,8
" benilo	$C_{15}H_{32}$	724,7	+451,7	260	491,7
" palmitilo	$C_{16}H_{34}$	763,0	+490,0	280	510,0

(1) Calcolando con la formola (2) la temperatura critica per alcuni liquidi pei quali essa fu determinata sperimentalmente, abbiamo trovato:

Temperatura critica

	Calcolata	Osservata
Acetone	+ 232°,6	+ 232°,8
Etere	199,3	190-195,5
Benzolo	282,7	280,6-291,5
Tetracloruro di carbonio	282,1	277,1-292,5

avendo però avuto cura d'impiegare nel calcolo, valori di t più bassi di quelli a cui è stata studiata la dilatazione, od almeno assai inferiori alla temperatura di ebollizione, poichè per le elevate temperature la formola (2) è inesatta.

Dai valori così calcolati di T_c , i quali sono certamente approssimati ne deduciamo la temperatura centigrada volgare la quale corrisponde *al grado critico sessantesimo* (avendo per ciascheduna sostanza diviso l'intervallo di temperatura fra lo zero assoluto e la temperatura critica assoluta in 100 parti uguali) e scegliamo il *grado critico 60^{esimo}* perchè corrisponde a temperature volgari facile ad osservare.

Troviamo così:

	Temperatura centigrada volgare corrispondente al 60 ^{esimo} grado critico
C_5H_{12}	+ 0°,66
C_6H_{14}	+ 40,38
C_7H_{16}	+ 61,50
C_7H_{16}	+ 52,32
C_8H_{18}	+ 78,78
C_9H_{20}	+ 88,44
$C_{10}H_{22}$	+ 107,10
$C_{11}H_{24}$	+ 121,86
$C_{12}H_{26}$	+ 123,72
$C_{13}H_{28}$	+ 139,14
$C_{14}H_{30}$	+ 150,48
$C_{15}H_{32}$	+ 161,82
$C_{16}H_{34}$	+ 184°,80

Nella tavolla seguente sono calcolate le densità e i volumi molecolari degli stessi idrocarburi, al grado critico sessantesimo.

	Peso molecolare	Peso specifico al sessantesimo grado critico	Volume molecolare al 60 ^{esimo} grado critico	Incremento di volume portato da CH_2
C_5H_{12}	72	0,6397	112,5	—
C_6H_{14}	86	0,6577	135,7	18,2
C_7H_{16}	100	0,6740	148,3	16,0
C_7H_{16}	100	0,6803	146,0	16,0
C_8H_{18}	114	0,6813	167,3	19,7
C_9H_{20}	128	0,6855	186,7	19,4
$C_{10}H_{22}$	142	0,6842	207,3	20,8
$C_{11}H_{24}$	156	0,6844	223,3	15,8
$C_{12}H_{26}$	170	0,6938	245,0	21,7
$C_{13}H_{28}$	184	0,6966	264,1	19,1
$C_{14}H_{30}$	198	0,6967	284,2	20,1
$C_{15}H_{32}$	212	0,6992	303,2	19,0
$C_{16}H_{34}$	226	0,6953	325,4	22,0

Per certo gli idrocarburi da noi isolati dai petrolii, per quanto grandi fossero le cure adoperate nelle molte distillazioni frazionate, non erano purissimi, e certamente ciascheduno conteneva qualche piccola quantità di altri idrocarburi della serie grassa avente un punto di ebollizione prossimo: inoltre le temperature critiche calcolate con la formula (2) e perciò anche i gradi critici non sono determinati che in via approssimativa; pur non ostante si scorge come *ai gradi critici* gli incrementi di volume portati da CH_2 siano assai più concordi in media che non alla ordinaria temperatura di ebollizione. Concludiamo sulla necessità di paragonare i volumi molecolari ai gradi critici uguali e non più alle temperature corrispondenti di Kopp. (1) per cercare se alle prime si manifestino maggiori regolarità di quelle che si son potute osservare a queste ultime temperature.

Firenze 20 luglio 1884.

Sulla coesistenza di formole empiriche diverse, colleganti proprietà fisiche dei corpi, ed in ispecie sulle relazioni dove entra la costante capillare dei liquidi e la coesione dei solidi.

nota di ADOLFO BARTOLI.

I. L'occasione che ha dato origine alla presente nota è un'osservazione del sig. Roberto Schiff a proposito di un mio articolo « relazione fra la coesione specifica, la densità e il calorico specifico di una classe di liquidi » pubblicato nel Nuovo Cimento, 3^a serie T. VI, anno 1879, e riprodotto da qualche altro giornale. (2)

(1) Uno di noi (Bartoli) nella memoria « I volumi molecolari e le dilatazioni dei liquidi alle temperature corrispondenti » letta nella R. Accademia dei Lincei il 15 giugno 1884, ha dimostrato che ammesse vere per le temperature di ebollizione le regolarità enunciate dal Kopp esse non possono più verificarsi ad una temperatura di ebollizione sotto pressione diversa, sia più grande, sia più piccola.

(2) La *Natura* Vol. IV, pag. 223; Firenze 1880 *Beiblätter*, 1880, Bd. IV, S. 332.

Journal de Physique, 1880. T. IX, pag. 399.

Nel mio lavoro, avevo adoperata la parola *coesione specifica* per designare come fa il *Quincke* la costante capillare a_2 .

Recentemente E. Wiedemann (*Nuovo Cimento*, 1883, T. XIII, p. 88)

Intanto ringrazio il sunnominato autore di avermi data occasione, col ricordarmi un argomento al quale io non pensava più, di ritornare anche su altri con quello affini dei quali voglio ora parlare; e di ritornarvi ora, avanti che sia chiusa la via alle ricerche di relazioni empiriche, mentre che i recenti studii del Clausius, del Van der Waals e di tanti altri ne hanno aperta e tracciata un'altra, sopra un terreno più solidamente scientifico.

II. In quel mio lavoro, dopo aver fatta una storia piuttosto estesa delle relazioni già trovate fra le costanti capillari ed altre proprietà fisiche, e dopo aver ricordati i lavori del Frankenheim, del Valson, del Quincke, del Wilhelmy, del Watterston, del Buliginski, del Duclaux ecc. enunciava la relazione da me trovata, coi termini seguenti. « Il quoziente $\frac{a_2}{cd}$, dove a_2 è la costante capillare,

« o altezza corretta nel cilindro di raggio 1 millimetro, c il calorico specifico ordinario e d il peso specifico, è sensibilmente
« costante pei liquidi nella cui composizione non entrano che
« C, H, O, S , ed è pure costante pei composti organici contenenti, cloro, bromo, iodio; ma in questi ha un valore più piccolo. (1).

ha osservato giustamente, che questa parola non dovrebbe adoperarsi più per designare la costante capillare, essendochè le misure di questa costante non danno che una funzione complicata della *coesione vera* dei liquidi, moltiplicata per una lunghezza che è dell'ordine del raggio della sfera di attività delle molecole.

(1) La parola coesione specifica da me allora adoperata per designare la costante a_2 , può forse aver tratto in errore, facendo credere che si accenni all'altra costante $\alpha = \frac{a_2 d}{c}$. Non saprei in quale altra guisa spiegare la comunicazione che l'Illustre Prof. S. Cantoni fece ai Lincei nel 1880 per rivendicare i suoi diritti di priorità su di me.

Invero l'Illustre Prof. dell'Università di Pavia, i cui alti meriti scientifici niuno disconosce; nella sua memoria « Relazioni fra alcune proprietà termiche ed altre proprietà fisiche dei corpi (Pavia Tip. Rizzoni, 1862 e 2ª edizione 1868) al § 12 dice « che il coeff. di compressibilità dei liquidi è in ragione inversa del numero delle calorie occorrenti in quei liquidi a produrre la stessa dilatazione », ma non accenna mai nè esplicitamente nè implicitamente ad una relazione che si assomigli a quella da me enunciata.

A proposito di tale questione voglio riportare un giudizio imparziale che venne pubblicato nel fascicolo N. 126 del maggio 1880 della *Rassegna Settimanale* di Roma.

« E. Wiedemann, nei *Heiblätter*, fascicolo di maggio 1880, riferisce « una relazione stabilita empiricamente da A. Bartoli fra la coesione

I valori della quantità $\frac{a_2}{cd}$ alla temperatura ordinaria erano i seguenti: acqua 14,7-16,7; C_2H_5OH : da 12,7 a 17,6; $C_{10}H_{16}$: da 14,4 a 18,4; etere acetico 12 a 14; glicerina 15,2; acetone 14,4 a 15,4; CS_2 da 15,3 a 17; H_2SO_4 da 13,3 a 14,8; C_6H_6 da 13,8 a 18,6; etere da 12,4 a 14,6 ecc. ecc. soluzione di 102 parti saccharosio in 100 acqua, 14,1.

Pei composti contenenti cloro, bromo, iodio si aveva per $\frac{a_2}{cd}$

$CHCl_3$ da 10,7 a 11,0; $C_2H_4Cl_2$ 14,3; C_2H_5Br da 11,4 a 11,8; Br 11,5; C_2H_5Ch 11,9; C_2H_5I , 9,8; iodio liquido 11,7.

In ciascheduna di queste due serie i valori di $\frac{a_2}{cd}$ oscillavano entro limiti non molto distanti (avuto riguardo a che i valori di a_2 , c , d rare volte erano stati misurati alla stessa temperatura, e mai sullo stesso campione) di quello che lo comportassero le oscillazioni nei valori di a_2 e di c anche per una stessa sostanza, misurati con diversi metodi o in condizioni diverse: (1) mentre gli elementi che entrano in quella relazione variavano come 1 a 3 e più, passando da un liquido ad un altro.

Terminava poi quel mio lavoro con le seguenti considerazioni che riferisco qui, perchè anche al giorno di oggi, non trovo nulla da mutarvi.

Certamente io diceva, la relazione da me accennata non è da ritenersi come l'espressione di una legge fisica, ma solamente come una formula empirica che dà una prima approssimazione; dalla quale formula, convenientemente modificata, si potrà forse risalire

« specifica, la densità e il calore specifico di alcuni liquidi (N. Cimento);
« accenna alla rivendicazione di priorità fatta in proposito da G. Cantoni (Lincei), ma senza accorgersi che fra le relazioni additate dal
« Cantoni non vi è veramente quella del Bartoli. »

(1) Per la costante a_2 si hanno valori diversi a secondo del metodo o meglio delle condizioni in cui si sperimenta: occorre per avere numeri attendibili il tubo capillare perfettamente pulito e liquido nuovo. Il miglior metodo è senza dubbio quello indicato e seguito dal Quincke nelle sue classiche misure di capillarità. (Pogg. Ann. CXXXIX, pag. 80 e CLX, pag. 337 e pag. 560).

In quanto al calorico specifico, nel 1879 non si conosceva per molti liquidi che quello medio fra la temperatura ordinaria e l'ebollizione: non è più così al presente, in cui la scienza si è arricchita di molti dati. Ricca di risultati sarebbe segnatamente la memoria del sig. A. von Reis (Ann. der Physik und Chemie, Bd XIII s. 447-465, anno 1881.)

alla vera legge fisica, od almeno certamente si potrà raggiungere una migliore approssimazione.

Non è punto probabile che la relazione $\frac{a_2}{cd}$ possa valere a tutte le temperature, prese uguali per i diversi liquidi.

Dal fatto che si ottengono valori più concordi per le sostanze che sono vicine al punto di solidificazione, ne arguirei che a questa temperatura appunto dovesse cercarsi se è valevole. (1)

A tale scopo, il meglio a fare per ora, è determinare con precisione le costanti a_2 , c , d , sperimentando però sempre sullo stesso campione di liquido.

Così appunto fu fatto da me in collaborazione al Prof. E. Stracciati, per gli idrocarburi del petrolio americano: nella tavoletta seguente riporto i valori di a_2 , c , d , e nell'ultima colonna quello di $\frac{a_2}{cd}$ che si mostra in tutti sensibilmente costante.

(1) A torto hanno voluto escludere taluni la temperatura di fusione come un punto di confronto di alcune proprietà fisiche dei corpi. Basterebbero le asserzioni fatte dal Quincke circa alla costante a_2 , nonché gli studi del Carnelley, ecc. per rendere ingiustificabile quella esclusione, fatta così alla leggera.

TAVOLA I.
Idrocarburi separati dal petrolio di Pensilvania

	a^2	c	d	a^2 cd
Idruro di caprilo C_6H_{14}	5,938 a 41°	0,5042 fra 16° e 37°	0,6863 a 41°	17,160
Idruro di enantilo C_7H_{16}	6,640 a 42°	0,4844 fra 17° e 50°	0,7226 a 42°	18,986
Idem (da un altro petrolio) C_7H_{16}	6,627 a 42°	0,4869 fra 18° e 51°	0,7202 a 42°	18,900
Idruro di caprilo C_8H_{18}	6,717 a 44°	0,5114 fra 12° e 49°	0,7375 a 44°	17,820
„ di pelargilo C_9H_{20}	6,757 a 44°	0,5015 fra 13° e 48°	0,7513 a 44°	17,930
„ di rutilo $C_{10}H_{22}$	6,904 a 43°	0,5058 fra 14° e 48°	0,7617 a 43°	17,920
„ di undecilo $C_{11}H_{24}$	6,965 a 44°	0,5032 fra 14° e 49°	0,7718 a 44°	17,934
„ di laurilo $C_{12}H_{26}$	7,406 a 43°	0,5065 fra 14° e 20°	0,7826 a 43°	17,930
„ di cocinilo $C_{13}H_{28}$	7,490 a 44°	0,4987 fra 15° e 21°	0,7922 a 44°	18,200
„ di miristilo $C_{14}H_{30}$	7,252 a 43°	0,4995 fra 14° e 21°	0,8040 a 43°	18,060
„ di benilo $C_{15}H_{32}$	7,361 a 43°, 3	0,4994 fra 15° e 22°	0,8137 a 43°, 3	18,435
„ palmitilo $C_{16}H_{34}$	7,446 a 44°	4,4964 fra 15° e 22°	0,8200 a 44°	18,220

	$\frac{P}{D}$	$10^{-3} \frac{P^4}{D^4}$	K	$PK \left(\frac{P}{D} \right)$
Cobalto	6,7	2,01	10-7. 124 (fra 0° e 40°) Fizeau	325
Ferro	7,7	3,52	. 126 Smeaton	340,1
,	,	,	. 121 Fizeau	313,9
Nichel	7,0	2,40	. 128 (fra 0° e 40°) Fizeau)	339,2
Rame	7,2	2,69	. 169 ,	671,6
Palladio	9,2	7,16	. 118 ,	651,9
Platino	9,1	6,86	. 90 ,	705,2
Alluminio	10,4	11,70	. 231 ,	706,9
Magnesio	13,6	34,21	. 269 ,	1026,9
Argento	10,2	10,82	. 192 ,	1881,9
Oro	10,2	10,82	. 145 ,	1441,1
Zinco	9,4	7,81	. 192 ,	2505,2
Stagno	16,1	67,19	. 223 ,	3751,2
Cadmio	13,0	28,56	. 307 ,	5836,1
Piombo	18,3	112,2	. 292 ,	12218,1
Tallio	17,1	85,51	. 302 ,	12477,0
Sodio	23,7	315,5	. 710 Hagen (fra 0° e 50°)	93429,0
Potassio	45,2	4174,1	. 842 ,	349070,0
Bismuto	21,2	202,0	} . 161 secondo le direzioni } . 123 del cristallo Fizeau	—

G. M. Indice Guitton Morveau, vedi Gehler *Physikalisches Wörterbuch*.
 Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835, p. 487 e p. 455 a 463. C. I. indica *Calvert*.
Bau indica Baudrimont, Ann. de Chimie et de Physique 3^a s. T. XXX p. 310.
Ka indica Kamarsch; Fortschritte der Physik, Bd XV, s. 101 *W* indica *Werte*.
Rendus T. LXVII, pag. 1125: *B* ed *St* indicano Bartoli e Stracciati, misure di.
 Le densità sono prese dal Rammelsberg, Handbuch der Kristallographische—Chemische Tabellen; Berlin 1883.

II.

T	T valore accettato	$T. \frac{P^4}{D^4}$	$T. PK^2. \left(\frac{P}{D}\right)^{\frac{2}{3}}$
108 Sch	108	217	$10-10.35,2$
79,5 G. M; 80 C. I; 63,6 ad 82,7 W	76,45	269	.26,0
131 a 34,3 Fr.	76,45		
80 Sch; 81 a 90 Ba. St	80	192	27,2
43,7 G. M; 24,1 C. I; 39,4 a 45,2 W	40	107	.26,9
34,6 W; 36,5 Bau	35,6	254	.23,1
39,7 G. M; 30,0 C. I; 35,7 a 44,6 W	37,5	257	.26,4
21,68 C. I; 25 a 34; Ba ed St	26,9	315	.19,1
21 a 24 Ba ed St	23	315	.23,6
27,1 G. M; 16,61 C. I; 21,0 a 37,7 W.	25,6	277	.48,2
21,7 G. M; 13,36 C. I; 14,13 a 36,15 W	21,4	231	.41,5
15,8 G. M; 14,64 C. I; 18,33 a 20,1 W	17,22	134	.43,1
5,01 G. M; 2,16 C. I; 3,8 a 4,61 W.	3,90	262	.22,8
8,64 C. I; 6,12 W; 7,2 Fr	7,38	211	.43,2
1,79 G. M; 2,55 a 3,06 W; 1,6 a 2,4 Ka	2,30	258	.28,1
1,4 a 2,3 Ba Si	—	263	
— —	—		—
— —	—		—
2,05 Gehler; 1,23 W	1,6		—

Articolo Cohäsion; Bd II s. 138 Leipzig 1826; Fr indica *Fraukeuheim*. Die
e Johnson, Fortschritte der Physik, XIV, pag. 115.
Sch indica Schutzeberger, Traite de Chimie T 1, pag. 290 (Parigi 1880).
Ann de Chime et de Physique 3^e s. T. XII, pag. 385 e 581; Fizeau, Comptes
tenacità.
Physikalische Chemie; Bd I, Leipzig 1881 e dal Landolt Börnstein; Phisikali-

TAVOLA II.

Soluzioni acquose di glicerina

Densità a 0°	Densità alla temp.	a^2	c	$\frac{a^2}{cd}$
1,24045	1,22679 a 20°,4	11,168 a 20°	0,637	14,28
	1,22679 a 20°,4			
1,18139	1,17169 a 20°,7	12,4145 a 20°,7	0,735	14,41
1,14875	1,13840 a 22°,2	13,025 a 22°,3	0,782	14,63
1,12517	1,11681 a 20°,4	13,570 a 20°,4	0,821	14,79
1,09148	1,08159 a 20°,5	14,0372 a 19°,8	0,874	15,80
1,02892	1,02536 a 20°,4	15,2362 a 19°,3	0,964	15,41

I valori di D_0 , d a^2 sono presi da una memoria inedita del Professor Stracciati: i valori di c da una memoria del Dr. Eno (Atti dell'Accademia di scienze, Torino 1882).

III. Da quello che precede, consegue che la relazione $\frac{a^2}{cd} =$ costante, nello stato attuale delle nostre cognizioni, trova posto accanto alle altre stabilite dal Quincke, dal Wilhelmy dal Valson, cc. sullo stesso argomento.

La coesione e la dilatabilità, ecc. nei solidi ci offrono altro esempio di più formole empiriche diverse (1) che collegano le stesse proprietà fisiche.

Il Cantoni (1) osserva che le *calorie di dilatazione* cioè il numero di calorie necessarie per produrre la stessa dilatazione termica, sono pei metalli proporzionali ai rispettivi coefficienti di elasticità: la stessa relazione era stata anche enunciata dal sig. Vogel (2).

Il Carnelley stabilisce una relazione fra il coefficiente di dilatazione dei metalli e la loro temperatura di fusione (3).

Voglio parlare di due nuove relazioni che collegano la coesione dei metalli con altre proprietà fisiche.

(1) *Cantoni*. Relazioni tra alcune proprietà termiche ed altre proprietà fisiche dei corpi. 1ª edizione, Pavia 1862 e 2ª edizione, Pavia, 1868 (Tip. Bizzoni).

(2) *Vogel*. Ueber die Aehnlichkeit des Elasticitäts moduls von. Atomgewicht, Pogg. Ann. CXI s. 229-239; Fortschritte der Physik im Jahre 1869, Bd XVI, s. 72.

(3) *Carnelley*, Beiblätter, 1879 T. III, 692.

Si indichi con P il peso atomico, con K il coeff. di dilatazione, con D il peso specifico, e con β la coesione riferita all'unità di superficie. La prima relazione la enuncio così.

$$(I) \quad \beta \cdot \frac{P^4}{D^4} = \text{costante}; \text{ e la seconda}$$

$$(II) \quad \beta \cdot \left(\frac{P}{D}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot PK^2 = \text{costante}$$

Osserviamo ora che $\frac{P}{D}$ è il volume atomico del metallo, $\left(\frac{P}{D}\right)^{\frac{1}{3}} = \delta$ è la media distanza atomica, e che $\beta \left(\frac{P}{D}\right)^{\frac{2}{3}} = A$ rappresenta nei vari metalli la forza necessaria per strappare due superficie contenenti lo stesso numero di atomi, la quale si può chiamare la *coesione atomica media*. (1).

Per cui le formule (I) e (II) possono scriversi

$$(I) \text{ bis } A\delta^{10} = \text{costante}$$

$$(II) \text{ bis } APK^2 = \text{costante}$$

La prima di queste ha un significato molto semplice: la seconda potrebbe riceverne uno molto significativo quando si potesse collegare col principio di termodinamica ben noto, che alla stessa temperatura le molecole di tutti i corpi hanno uguale forza viva.

La costante β si deduce dalla resistenza f alla rottura di un filo di raggio r , mediante la formula (2)

$$f = \alpha \cdot 2\pi r + \beta \pi r^2$$

dove α è la costante capillare del solido.

(1) Questa coesione atomica media A è una cosa ben distinta dalla *attrazione atomica elementare* a o forza con la quale si attirerebbero due atomi isolati alla distanza che li separa e dipende in un modo diverso, nei corpi nei quali sono diversamente disposti. Sull' influenza che ha questa disposizione per alcune proprietà fisiche, si può leggere una interessante e pochissimo nota memoria del sig. Marcellino Langlois, che ha per titolo « Du mouvement atomique, ecc. ecc. Paris Gauthier Villars, 1881.

Che fra le proprietà meccaniche dei metalli e le loro distanze molecolari vi fosse una relazione, è fatto osservato da molto tempo; Ne accenna esplicitamente il Wertheim (Ann. de Ch. et de Phys. 3^a s. T. XII, Anno 1844; nella nota in fondo alle pag. 385-386) lo stesso Wertheim studiando i cangiamenti di volume e direzione dei fili tesi, trovò che i risultati da lui ottenuti potevano interpretarsi ammettendo che la forza molecolare è in ragione inversa delle quattordicesima potenza della distanza (Ann. de Ch. et de Phys. 3^a s. T. XXIII, pag. 52.)

(2) Quincke, Pogg: Ann. CXXXIV, pag. 356-367.

Disgraziatamente il valore di α non si conosce che incompletamente per poche sostanze, e fu dedotto dal Quincke dalle esperienze del Kamarsch (1) per cui il valore di β non può dedursi da questa formula che nel caso di r molto grande, nel qual caso la tenacità volgare T

$$T = \frac{b}{\pi r^2} = \beta + \frac{2\alpha}{r}$$

ha un valore molto vicino a quello di β : ma disgraziatamente per i metalli puri, la maggiore parte dei valori di T sono misurati sperimentando su fili di diametro non grande. Nella tavola III (V. pag. 558) ho raccolto pei varii metalli i valori di T che credo più giusti: la media dei valori di T ottenuti dai diversi sperimentatori mi ha servito per verificare la formula (I) e (II).

Esaminando la tavola III si scorge che i valori di $T \cdot \frac{P^4}{D^4}$ oscillano fra 10,7 e 27,7 e tolto il rame e lo zinco, per gli altri restano quasi costanti (da 21 a 27); mentre invece i valori di T variano da 1,6 a 108. Questa quasi costanza dei valori di $T \cdot \frac{P^4}{D^4}$ nei metalli omogenei, non può al certo essere sostituita.

Così pure dalla ultima colonna risulta che i valori di $T \cdot PK^2 \left(\frac{P}{D}\right)^{\frac{2}{3}}$ oscillano fra 23 e 48, mentre l varia da 1,6 a 108; P da 27 a 207; e K da 9 a 30.

Sembra dunque probabile che se in luogo di T si adopera la vera coesione β ; e se i valori così di β come di D e di K si prendessero il più possibile distanti dalle temperature di fusione, ovvero il più possibile vicini allo zero assoluto quelle relazioni (I) e (II) sarebbero con maggiore approssimazione verificate. Potrebbe anche darsi che alle quantità che entrano in queste relazioni, si dovessero far subire altre correzioni, acciò meglio si verificasse la costanza di quei prodotti (2); ma il collegamento fra quelle proprietà fisiche, ci è chiaramente indicato dalle due formule precedenti. (3)

Firenze giugno 1884.

(1) Kamarsch; Fortschritte der Pbijsik, Bd XV. s. 101.

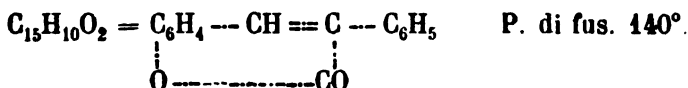
(2) Correzioni che potrebbero per es. ridursi a moltiplicare certi dati per un coefficiente variabile da una classe di metalli ad un'altra, secondo il sistema cristallino.

(3) Si potrebbero poi anche spiegare le oscillazioni nei valori di quei prodotti, anche pur ritenendo vere le due relazioni (I) e (II) coll'osser-

**Ricerche cristallografiche
sulla fenilcumarina e sulla cumarina;**

del DOTT. EUGENIO SCACCHI.

1. *Fenilcumarina.*



Il Prof. Ogliaro ha di recente ottenuto la fenilcumarina (1) capace di dare nitidi cristalli, e mi ha usato la cortesia di affidarli alle mie ricerche perchè avessi determinato il loro sistema di cristallizzazione ed ogni altro carattere cristallografico. Questi cristalli sono bislungi, spesso geminati, ed essendo terminati da faccette assai nitide ho giudicato a prima giunta di avere un facile compito a soddisfare. Mi è avvenuto al contrario che, come ho progredito nell'esaminarli, ho incontrato difficoltà sempre maggiori, in parte derivanti dalla qualità delle faccette che, quantunque nitide, riflettono quasi sempre due o più immagini degli oggetti veduti per luce riflessa, ed in parte per certi particolari caratteri che in seguito dovrò esporre, e pei quali non trovo una facile interpretazione. E mi sarei astenuto dal pubblicare la presente nota se il consiglio di persona per me autorevole non mi avesse persuaso che l'esposizione dei fatti accuratamente osservati è sempre utile nelle scienze naturali, anche quando non si giunge a dare la spiegazione dei medesimi fatti.

I cristalli di fenilcumarina sono in forma di prismi rombici bislungi terminati da quattro faccette disposte, come si scorge nella fig. 1^a (Tav. II) Spesso per la mancanza di alcune delle facce terminali, o per la diversa loro estensione s'incontrano le varietà che si veggono rappresentate dalle figure 2, 3, 4 e 5 nelle quali le facce *A* e *C* sono perpendicolari al piano di proiezione; e nelle estremità opposte talvolta i cristalli sono terminati dalle medesime

vare che così *T*, come *K* non variano con la temperatura con una stessa legge per tutti i corpi: come ad esempio nel ferro la tenacità cresce secondo Baudrimont, e Wertener da 0 a 200°, mentre per altri come argento, piombo, stagno decresce rapidissimamente.

Pei metalli cristallizzati ed in genere per quei corpi che non hanno uguali le proprietà fisiche nelle diverse direzioni, né la (I) né la (II) non possono applicarsi.

(1) *Gazzetta chimica ital.* IX, 428, 1879.

specie di facce, come succede d'ordinario quando vi sono le sole faccette p , fig. 4^a: altre volte la presenza e l'estensione delle facce non è la stessa nelle due estremità. Sono poi assai frequenti i cristalli geminati. Nella figura 6 α e β , ho disegnato le estremità opposte di un cristallo geminato serbando la medesima estensione di facce che si rinviene nel cristallo che ha servito di modello alla figura. Con una più regolare estensione delle faccette si avrebbe un cristallo gemino quale è rappresentato dalla figura 7 con le facce A e C perpendicolari al piano di proiezione.

Le facce, come si è detto, riflettono diverse immagini degli oggetti, e più delle altre poliedriche sono A e C , più nel verso della zona $[AC]$ che della zona $[Ap]$ e $[Cp]$. Le faccette o e p talvolta danno una sola immagine degli oggetti veduti per luce riflessa, ma il più delle volte ancor esse danno due immagini alquanto l'una dall'altra discosta; e le misure goniometriche più volte accuratamente ripetute per determinare le loro scambievoli inclinazioni mi han dato in qualche caso la differenza di circa mezzo grado, prendendo il valore medio delle misure trovate con le due immagini riflesse

I cristalli per la simmetria delle facce appaiono monoclini, come me ne sono pure assicurato per i loro caratteri ottici; quindi nel calcolare tutti gli angoli diedri ho ritenuto per misure fondamentali le inclinazioni di p sopra o , di p sopra p' e di o sopra p' , prendendo le medie delle migliori misure ottenute. Ed ho avuto il seguente risultamento.

	Angoli misurati	Angoli calcolati
p sopra o	126° 32' .	-
p „ p'	142 44 .	-
o „ p'	141 56 .	-
A „ C	99 45	99° 23'
A „ p	93 46	92 56
A „ o'	104 53	104 29
C „ o	104 20	103 07
C „ p	108 38	108 38
o „ o'	—	133 32

$$a : b : c = 3.1054 : 1 : 3.0060.$$

$$\beta = 80^\circ 37'.$$

$$A (100), C (001), p (011), o (11\bar{1}).$$

Sarei rimasto soddisfatto di questo risultamento se non rimanesse a dar ragione dei particolari caratteri che presentano i

cristalli gemini. Ed in primo luogo debbo fare osservare che le facce A e C , fig. 1^a, sono l'una dall'altra distinte in modo da non potersi scambiare, dappoichè si trovano le prime nella zona $[po]$ e le seconde nella zona $[pp']$. Egli è però che nel cristallo gemino, fig. 6 α non cade alcun dubbio che sono superiormente disposte quasi nello stesso piano la faccia C del cristallo di sinistra con la faccia A del cristallo di destra. È quanto alla legge di geminazione non credo ve ne possa essere altra se non la rivoluzione intorno ad un asse perpendicolare ad una faccia tangente all'angolo diedro ottuso di A con C , fig. 1, contraddistinta col simbolo 101. Quantunque le facce A e C siano molto poliedriche nel verso della zona $[AC]$, siccome si è fatto innanzi notare, pure con un'attenta osservazione si perviene a riconoscere che la faccia A di un cristallo non coincide esattamente nel medesimo piano con la faccia C dell'altro cristallo, ma entrambe formano un angolo ottusissimo prominente dalla parte superiore ed un angolo dello stesso valore rientraute nella parte inferiore. Calcolando quest'angolo, partendo dalle misure goniometriche riportate nel precedente specchiello, si trova uguale a $178^{\circ} 26'$.

Vi è poi un altro fatto che non trovasi di accordo con le misure goniometriche adottate e con la precedente legge di geminazione, dappoichè la faccetta o' , fig. 6 α , del cristallo di sinistra coincide esattamente nel medesimo piano con la faccetta o del cristallo di destra. Ed è notevole che di tutte le faccette nessuna mi ha mostrato con tanta costanza una sola immagine degli oggetti veduti per luce riflessa quanto le due faccette o' e o unite insieme. Essendo la faccetta o del cristallo di destra inclinata sopra C di $105^{\circ} 7'$ e la faccetta o' del cristallo di sinistra inclinata sulla faccia A di $104^{\circ} 29'$, le due facce o' e o dovrebbero fare un angolo prominente di circa $179^{\circ} 22'$, il quale angolo è più che sufficiente per far comparire due immagini distinte degli oggetti veduti per luce riflessa da o' e o . Ho detto che l'inclinazione di o' sopra o sarebbe di circa $179^{\circ} 22'$ e non esattamente tale dappoichè le facce C' ed A' non sono esattamente parallele ma inclinate inferiormente con angolo di $1^{\circ} 34'$. È altresì da considerare che la faccetta o' di sinistra è inclinata alla faccia C' con angolo di $105^{\circ} 7'$ mentre la faccetta o di destra è inclinata alla faccia A con angolo di $104^{\circ} 29'$; ma queste piccole differenze nelle posizioni di o' e di o quanto alle loro posizioni rispettivamente alle facce di entrambi i cristalli non possono produrre notevole alterazione nell'angolo prominente che dovrebbero fare o' ed o .

La coincidenza in un piano delle medesime faccette potrebbe avvenire nel caso che la legge della geminazione fosse la rivoluzione intorno ad un asse perpendicolare alla faccia o' , ovvero che la faccia o' fosse ugualmente inclinata sulle facce A e C . Il primo caso non è ammissibile perchè porterebbe per conseguenza che il cristallo di dritta non avrebbe più la sua faccia A superiormente, ma invece la faccia C , ed avendo fatto notare come sia facile distinguere l'una dall'altra le facce A e C , l'osservazione dei cristalli dimostra che la faccia A di un cristallo ha sempre la stessa posizione della faccia C dell'altro cristallo. Dal secondo caso deriverebbe che i cristalli si dovrebbero riportare al sistema ortorombico, che delle facce p esisterebbe soltanto la metà per una legge di emiedria somigliante a quella che s'incontra nei cristalli di humite del secondo e del terzo tipo, e che tra le facce A e C non esisterebbe alcuna differenza tranne quella che deriva dalla emiedria delle facce p .

Importa notare che la piccola differenza trovata tra le inclinazioni di o sopra A' e sopra C , la prima di $140^{\circ}29'$, la seconda di $105^{\circ}7'$ potrebbe ritenersi come conseguenza di non essere rigorosamente esatte le misure fondamentali adottate, e però non sarebbe in opposizione con le misure direttamente prese l'ipotesi che le due inclinazioni siano tra loro uguali. Potendo questa supposizione sembrare accettabile in mancanza di migliore interpretazione da dare ai cristalli di fenilcumarina, ho voluto di più calcolare l'inclinazione delle facce ritenendo egualmente inclinate le o sopra A' e sopra C , ed adottando la loro inclinazione media ottenuta dal calcolo, cioè $104^{\circ}48'$, e ritenendo come altra misura fondamentale quella calcolata di A sopra $C = 99^{\circ}23'$. Ho trovato per i valori degli altri angoli diedri quelli che si trovano nel seguente quadro ragguagliati con i valori ottenuti partendo dalle inclinazioni di p sopra o , di p sopra p' e di o sopra p' , fig. 1^a.

	Ipotesi monoclina	Ipotesi ortorombica
p sopra o	$162^{\circ}32'$	$162^{\circ}15'$
p „ p'	$142\ 44$	$143\ 14$
o „ p'	$141\ 56$	
A „ C	$99\ 23$	$99\ 23$
A „ p	$92\ 56$	$92\ 57$
A' „ o'	$104\ 29$	$104\ 48$
C „ o	$105\ 07$	
C „ p	$108\ 38$	$108\ 23$
o „ o'	$133\ 32$	$133\ 29$

Adottando quest'ultima ipotesi non si rimuove ogni difficoltà, ed una novella obiezione s'incontra nello stesso fatto dei cristalli gemini. Imperciocchè ritenendo i cristalli riferibili al sistema ortorombico, gli assi di un cristallo riuscirebbero paralleli agli assi dello stesso nome dell'altro cristallo e non vi dovrebbe essere vera geminazione. Nondimeno la geminazione potrebbe esser conseguenza della emiedria che apporterebbe sempre una differenza tra le facce A e C , ma in tal caso le facce A di un cristallo si dovrebbero trovare in perfetta coincidenza con le facce C dell'altro cristallo nei geminati. Nella fig. 8 è rappresentato un cristallo teoretico quale sarebbe nella supposizione che esso fosse ortorombico ed oloedrico, mancando per emiedria le faccette π , π' nei cristalli presi ad esame.

Come si scorge dalle cose esposte s'incontra sempre una difficoltà a risolvere qualunque interpretazione voglia darsi ai cristalli gemini. È per questo appunto stimo importante di far conoscere i caratteri dei cristalli di fenilcumarina meritevoli di esser tenuti presenti per le future ricerche cristallografiche. (1)

I cristalli di fenilcumarina si sfaldano nella direzione del piano che passa per gli angoli diedri ottusi del prisma AC , fig. 1. Questa sfaldatura è difficile a manifestarsi, perchè quando si cerca scuoprirla i cristalli con molta facilità si rompono trasversalmente alla loro lunghezza. Nondimeno la superficie di sfaldatura riflette ben distinta una sola immagine degli oggetti, mentre le facce A e C , per essere poliedriche riflettono una serie continua di immagini. Nel frammento misurato mancando le faccette o e p non ho potuto direttamente distinguere l'una dall'altra le facce A e C ; ma è chiaro che attribuendo al piano di sfaldatura il simbolo $(10\bar{1})$ esso deve formare con A un angolo maggiore di quello che

(1) Avendo voluto sentire l'avviso del Prof. Scacchi sugli straordinari caratteri di questi cristalli, egli crede che la più probabile interpretazione da darsi consiste nel ritenerli monoclinali con gli assi a e c tra loro eguali per la lunghezza ma diversi pel loro carattere fisico. E se le facce A di un cristallo non sono nel medesimo piano con le facce C dell'altro cristallo ciò proviene dallo spostamento in esse cagionato dalla geminazione, siccome egli stesso ha dimostrato (Note mineralogiche pag. 10 e seg. *Atti della R. Accad. delle Sc. Fis. e Mat. di Napoli*, vol. V) che nei cristalli gemini di ortoclasia del M. Somma, evidentemente in corrispondenza del piano di geminazione, le facce dei cristallini elementari sono spostate.

forma con *C*. E chiamando *s* la superficie di sfaldatura, ho trovato

s sopra *A* variabile da 51°46' a 50°16'; media 51° 1'.

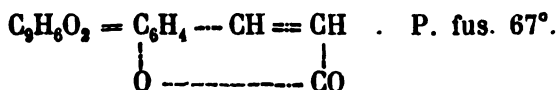
s *C* da 51 30 a 49 44 ; 50 37.

Come si scorge i valori medii di queste due inclinazioni sono quasi eguali, e la differenza di 0.23' può farsi derivare dalla già menzionata imperfezione delle facce *A* e *C* che non sono mai del tutto piane. Il rapporto precedentemente adottato per gli assi *a* e *c*, pag. 4 è come 3,1034 : 3.0060 = 1 : 0,9680. Secondo i valori medii delle inclinazioni di *s* sopra *A* e di *s* sopra *C* le lunghezze dei medesimi assi sarebbero come 1 : 0,9946 assai più prossime a trovarsi eguali. Quindi queste misure goniometriche rendono sempre più probabile che gli assi *a* e *c* siano tra loro uguali. Secondo gli elementi cristallografici precedentemente adottati si troverebbe *s* sopra *A* = 50°49',5 ed *s* sopra *C* = 48°37',5.

Riguardo ai caratteri ottici i cristalli di fenilcumarina che ho ricevuto, essendo molto piccoli e poco trasparenti, non si prestano opportunamente alla ricerca dei medesimi, ed essendo molto fragili, mi è stato quasi impossibile ridurli in lamine sottili. Non-dimeno essendo con qualche pazienza riuscito a porre uno dei migliori cristallini sul goniometro del microscopio polarizzatore che trovasi nel Museo mineralogico dell'Università, ho potuto anche trovare il valore dell'angolo degli assi ottici ed ho ottenuto i seguenti risultamenti.

Piano degli assi ottici parallelo al piano di simmetria, cioè perpendicolare alle facce *A* e *C*. Bisettrice acuta che passa per l'angolo acuto delle facce *A* e *C* inclinata ad *A* di 30°15' ed a *C* di 50°22'. Angolo apparente degli assi ottici per la luce rossa del litio uguale a 47°45', per quella gialla del sodio 48°00' e per la verde del tallio 48°15'. Questi valori però debbono per le ragioni dette di sopra, ritenersi come approssimati. Gli anelli colorati assai sottili non si veggono chiaramente.

2. *Cumarina*.



Durante l'esame cristallografico dei cristalli di fenilcumarina,

il Prof. Ogialoro mi ho rimesso una discreta quantità di cristalli aciculari di cumarina, perchè ne avessi fatto l'esame cristallografico per paragonare la loro forma con quella della fenilcumarina. I suddetti cristallini aciculari però non si prestavano in alcun modo a ricerche cristallografiche, sia perchè troppo esili e quasi tutti spezzati, sia perchè le faccette non erano affatto speculari. Avendone fatto soluzione alcoolica che ho lasciata lentamente evaporare in piccoli cristallizzatoi socchiusi, dopo due cristallizzazioni successive sono pervenuto ad avere cristalli abbastanza buoni per esser sottoposti all'esame cristallografico. La loro forma riferibile ad sistema ortorombico è rappresentata dalla fig. 9. La forma cristallina della cumarina è stata descritta sin dal 1842 da De la Provostaye (1) che li ha riferiti al sistema ortorombico e ne ha dato la figura che vedesi copiata sotto il numero 11 e le inclinazioni di $h : M = 136^\circ$ e di $h : n = 110^\circ$, da non ritenersi se non come approssimative; ma sufficienti per assicurarmi che i cristalli esaminati dal lodato autore sono gli stessi di quella da me ottenuti.

I valori degli angoli trovati e di quelli calcolati partendo dai due angoli fondamentali A sopra $e = 110^\circ 36'$ e A sopra $u = 125^\circ 29'$, fig. 9 α e β , sono posti a confronto nel seguente quadro

	Angoli calcolati	Angoli misurati	De la Provostaye
A sopra C	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	—
A „ e	$110\ 36\ ''$	—	$110^\circ 0'$ appross.
A „ u	$135\ 29\ ''$	—	$136\ 0$
e „ e'	$138\ 18$	—	—
u „ e	$104\ 32$	—	$104\ 0$ appross.
C „ m	$140\ 20$	—	—
A „ m	$106\ 49$	$106\ 30$	—
e „ m	$145\ 19$	$145\ 46$	—
C „ n	$130\ 30$	—	—
A „ n	$104\ 07$	$101\ 26$	—
e „ n	$133\ 52$	$132\ 00$	—
u „ u'	$90\ 58$	—	$29\ 0$ appross.

$$a : b : c = 0,9833 : 1 : 0,3696$$

$A(100)$, $C(001)$, $u(110)$, $e(101)$, $m(111)$, $n(131)$ (2).

(1) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), 6, 353, 1842 — Vedi pure: Rammelsberg, *Handb. d. Kryst.-phys. Chemie* II, 249, 1882.

(2) Se si suppone n (272) si avranno i corrispondenti angoli A sopra $\alpha = 10257'$, ed e sopra $\alpha = 12933'$, alquanto più prossimi ai misurati di

I cristalli di questa sostanza si presentano tabulari secondo *A*. Le faccette *m* e specialmente le *n* sono molto mal conformate in modo che queste ultime mi hanno dato col calcolo angoli alquanto diversi da quelli misurati, quantunque abbastanza approssimati per fissarne il simbolo.

Trovo intanto notevole la maniera come costantemente i cristalli sono emimorfi, e come due cristalli sono congiunti per la parte corrispondente alla estremità dell'asse *b* ove si trovano diverse specie di facce che mancano nella estremità opposta. Dei due cristalli uno è maggiore dell'altro in guisa che le sue faccette *u* assai sottili formano angolo rientrante sulla faccia *A* del cristallo minore. Questa condizione appare manifesta nella figura 10 *B* ove le facce *u* ed *A* sono perpendicolari al piano di proiezione.

I medesimi cristalli essendó pressochè opachi non mi hanno permesso la ricerca dei loro caratteri ottici. (1)

Da ciò che precede si vede che non vi è alcun nesso tra le forme cristalline della cumarina e della fenilcumarina.

quelli ottenuti supponendo *n* (131). Quantunque le facce *n* sieno abitualmente più grandi delle faccette *m* pure, essendo esse alquanto convesse e scabre, le immagini che riflettono sono assai deboli, e non ho potuto prendere delle medesime se non misure alquanto incerte; quindi ho creduto più probabile per *n* il simbolo (131) che quello più complicato (272).

(1) Rammelsberg (Op. cit.) dà per la cumarina i caratteri ottici seguenti: Piano degli assi ottici *ab*. Doppia rifr. positiva. Bisettrice probabilmente parallela ad *a*.

Sugli alcaloidi della putrefazione;

nuove ricerche di F. COPPOLA.

In una memoria sullo stesso argomento, pubblicata a p. 124 del vol. XIV di questa Gazzetta, dimostrai, che nel sangue, lasciato putrefare nelle condizioni ritenute più favorevoli per la produzione delle ptomaine, non si trovano tracce di alcaloidi, anche esaminandolo in diversi momenti della decomposizione putrida. Però, siccome nella putrefazione del sangue la reazione si mantiene alcalina, per definire se il processo di putrefazione fosse in certi casi capace di sviluppare delle basi organiche, mi riserbavo di sperimentare sopra sostanze che s' inacidissero per la putrefazione; essendo probabile che le ptomaine non si formassero direttamente per l'azione dei batteri, ma mediatamente per azione degli acidi che si sviluppano durante la putrefazione.

A questo scopo misi a putrefare in un recipiente, preservato dal libero accesso dell'aria e abbandonato alla temperatura dell'ambiente (10-15°), più di 2 kgr. di sostanze animali (muscoli, fegato, pancreas, milza, reni, cervello di cane). Dopo 4 giorni la reazione era divenuta fortemente acida, e si conservò tale per circa 15 giorni; dopo un mese e mezzo essa era nettamente alcalina; gli organi molto disfatti nuotavano in una poltiglia semiliquida ed esalavano un odore putrido notevolissimo.

Ritenni il processo di putrefazione abbastanza inoltrato per passare alla ricerca delle ptomaine; ma per essere sicuro che tutte le basi organiche si trovassero allo stato libero, aggiunsi prima del carbonato sodico. Separata poscia la parte liquida dai resti solidi, tenni questi per due giorni a macerare in un eccesso di benzina; e in un imbuto a rubinetto dibattei ripetutamente la parte liquida con masse relativamente grandi di benzina. Eguale trattamento fu in seguito ripetuto col cloroformio.

*Estratto*benzinico.* Riuniti i due liquidi benzinici furono svaporati a blanda temperatura (30°); rimase un residuo abbondante di apparenza grassa, di colorito giallastro, di odore sgradevolissimo e a reazione neutra alle carte di tornasole. Questo residuo fu spossato a freddo con acqua leggermente acidulata con acido solforico. La soluzione solforica filtrata e saggiata coll'acido fosfomo-

libdico, coll'acido picrico, coll'ioduro mercurico-potassico, col cloruro d'oro, col cloruro platinico, coll'acido iodidrico iodurato, etc. diede le reazioni proprie degli alcaloidi. Il resto della soluzione solforica portata a secco lasciò uno scarsissimo residuo, bianco, amorfo, che si sciolse in acqua distillata, e iniettato in una rana non suscitò alcun fenomeno di avvelenamento.

Estratto cloroformico. Il cloroformio abbandonato alla evaporazione spontanea lasciò depositare un residuo della stessa apparenza del precedente, ma in tenue quantità. La soluzione solforica fornì le stesse reazioni, ma meno nettamente; perchè dopo il trattamento colla benzina, il cloroformio naturalmente poté trasportare soltanto le ultime tracce dell'alcaloide.

In base a queste esperienze possiamo dunque concludere, che il processo di putrefazione non è come tale capace di sviluppare delle basi organiche; ma determinando un mezzo a reazione acida, stabilisce le condizioni, perchè certi costituenti dei tessuti animali, principalmente le lecitine, si decompongano generando sostanze a reazione alcaloidea. Avuto però riguardo alla tenuissima quantità di ptomaine, che io ho ottenuto collo spossamento diretto di più di 2 kgr. di materiale putrido, resta confermato, che, come ho già dimostrato per le sostanze fresche, anche per le sostanze putrefatte gli alcaloidi, estratti precedentemente coi processi del Dragendorff e dello Stass-Otto, erano per la massima parte dovuti al trattamento chimico. Sicchè si dovrebbero presto bandire dalla pratica tossicologica gli attuali processi di estrazione; perchè le ptomaine, che spontaneamente si formano nelle decomposizioni cadaveriche, non sono in tale proporzione da confondere assolutamente la ricerca dei veleni organici.

Gabinetto di Materia Medica della R Università di Palermo, febr. 1885.

INDICE DEGLI AUTORI

A

ABELLI M., Sui cloruri di orto e meta-nitro benzile, 233.

AMATO D., La luce nelle azioni chimiche, 38.

B

BALBIANO L., Costituzione dell'acido bi-bromoanisico, 9

— Sopra alcuni composti fluorati del rame e un ossifluoruro cuproammónico, 74.

— Costituzione dell'acido monobromoanisico e sopra un nuovo acido nitro bromoanisico ed amidoanisico, 234.

BARTOLI A., La conducibilità elettrica delle combinazioni del carbonio, 317.

— Di un singolare fenomeno elettrico osservato nell'alcool cetilico solido, 522.

— Esame di una relazione tra il punto critico ed il punto di ebollizione data da Pawlewski e Nadejdine, 530.

— Esperienze per provare se il vetro è o no impermeabile ai gas, 544.

— Sulla coesistenza di formole empiriche diverse colleganti proprietà fisiche dei corpi ed in ispecie sulle relazioni dove entra la costante capillare dei liquidi e la coesione dei solidi, 358.

— E PAPASOGLI G., Sopra un nuovo elettro motore fondato sull'ossidazione a freddo del carbone, 85.

— — Sulle elettrolisi delle soluzioni di fenolo con elettrodi di carbone e di platino, 90.

— E STRACCIATI E., Sul calorico specifico della mellite, 103.

— — Intorno ad alcune formole date da Mendeleeff sulla dilatazione dei liquidi e da Thorpe e Rücker per la temperatura critica, 527.

— — Le temperature critiche ed i volumi molecolari ai gradi critici per gli idrocarburi C_nH_{2n+2} dei petrolii di Pensilvania, 548.

BERTONI G., Analisi dell'acqua minerale di Acquarossa nel Canton Ticino, 232.

— E TRUFFI F., Contributo allo studio dell'eterificazione per doppia decomposizione, 23.

BRIGNONE G., Analisi di un'acqua termominerale dell'isola di Pantelleria, 42.

- CABELLA A. G., Sopra alcuni derivati dell'acido fenilcinnamico, 444.
- CAMPANI G., Sull'esistenza del manganese nelle piante, 313.
- CANZONERI F. e OLIVERI V., Acidi monobromo e dibromopiromucico e distillazione dei loro sali ammoniaci, 173.
- e SPICA G., Condensazione di acetone ed ossido di mesitile con le amidi della serie grassa, 341.
- — Sull'condensazione dell'etere acetacetico colle amidi della serie grassa in presenza di cloruro di zinco fuso, 448.
- — Sull'etere acetil β imido butirrico, dalla condensazione di etere acetacetico ed acetamide, 491.
- CAVAZZI A., Azione dell'idrogeno fosforato sul tricloruro di bismuto, 219.
- CERVELLO V., Sull'adonis cupaniana, 493.
- CIAMICIAN G. L. e DENNSTEDT M., sull'azione dell'anidride acetica e benzoica sul pirrolo, 73.
- — Sull'azione dell'idrossilamina sul pirrolo, 136.
- — Sull'azione dell'anidride ftalica sul pirrolo, 267.
- e SILBER P., Sopra al cuni derivati dell'imide succinica, 34.
- — Contribuzione allo studio dell'acido α carboxipirrolico, 34.
- — Studj sui composti della serie del pirrolo, 162.
- — Sopra una nuova sintesi dell'acido α carboxipirrolico dal pirrolo, 264.
- — Sull'azione degli ipocloriti ed ipobromiti alcalini sul pirrolo, 356.
- COPPOLA F., Sugli alcaloidi della putrefazione, 424, 571.
- CURATOLO T., Sopra due acidi solfonici della fenilcumarina, 257.

D

- DENARO A., Sull'etere diclorovinilmetilico, 117.
- e OLIVERI V., V. *Oliveri e Denaro*.
- DENNSTEDT M. e CIAMICIAN G. L., V. *Ciamician e Dennstedt*.

E

- ERRERA G., Azione del cloro sul cimene bollente e sopra alcuni derivati della serie cuminica, 278.
- Sull'etilfenolo, 484.
- Sull' α fenilpropilene e sull' α paratolilpropilene, 304.

F

- FILETI M., Sull'etere cumilico e sulla preparazione dell'alcool cumilico, 496.
- FREDA G., Cenni sulla composizione chimica e sulla giacitura della molibdenite, galena, pirrotina, blenda e pirrite del M., Somma, 56.
- Sulla crisocolla dei Monti Rossi all'Etna, 339.

L

- LEONE T., Saponificazione della cianonafalina amide α e β naftoica, 120.
- LUZZATTO M., Influenza dell'acqua nel dosamento dell'urea col processo di Liebig, 251.

M

- MARGARY L., Sintesi di cotone su tessuti, 268.
- Derivati dei due isomeri α e β naftolazobenzene, 271.
- MAUGINI F., Sabbia meteorica, 130.
- MAZZARA G., Sull'azione del nitrito potassico e dei fenoli sul diamidotrifetilmetano, 310.
- MENOZZI A., Un nuovo acido della serie lattica, acido α -ossivalerianico normale, 16.

N

- NASINI R., Sulla quistione dei doppi legami tra carbonio e carbonio dal punto di vista della chimica ottica, 150.

O

- OGGIALORO A., Sullo zolfo delle fumarole di Montecito nell'isola d'Ischia, 30.
- OLIVERI V., Azione di alcuni cloruri acidi sull'allilato di cloral, 13.

— Dosamento dell'acido tartrico nelle fecce del vino, 453.

— Azione dello N_2O_3 (da HNO_3 sull' As_2O_3) sul nitrato di p. bromoanilina, 459.

— E CANZONERI F. V. *Canzoneri ed Oliveri*.

— E DENARO A., Estrazione della quassina e studio sulla sua costituzione, 4.

P

PANEBIANCO R., Sulla nuova critica dello studio cristallografico del tartronato manganoso, 29.

PAPASOGLI G. V. *Bartoli e Papasogli*.

PARENTI C. V. *Schiff U e Parenti*.

PELLIZZARI G., Sopra composti dell'ammoniaca con sali ammoniaci, 362.

— Derivati amidobenzoici dell'acido succinico, sebacico e ftalico, 478.

— Una riduzione particolare del cloruro di nitrobenzile, 481.

PICCINI A., Nuova serie di composti del titanio, 38.

PIUTTI A., Derivati succinici della difenilamina, 467.

— Clorurazione ed idrogenazione della difenilaminftaleina, 470.

— Sull'acido ftalilaspartico, 473.

PRATESI L., Sulla produzione dell'ossimetilene nella combustione interna del nitrato di etile, 221.

— Sull'ossimetilene, 139.

— Sul modo di comportarsi dell'aldeide formica coll'anilina, 351.

R

REBUFFAT O., Sulle proprietà antisettiche dell'anidride carbonica, 45.

— Notizia preliminare, 359.

RICCIARDI L., Sulla pretesa ricombinazione del gas tonante all'oscuro, 20.

S

SANTINI S., Colorazione della fiamma d'idrogeno, 142, 274.

SARDO P., Prime ricerche sulla Bi-

gnonia Catalpa. Acido catalpico, 134.

SCACCHI E., Ricerche cristallografiche sulla fenilcumarina e sulla cumarina, 564.

SCHIFF U., Acidi benzamossalici e composti affini, 226.

— Intorno all'acido fosforsellico, 461.

— E PARENTI C., Sull'acido etilendibenzamico, 464.

SCHIFF R., Sui cambiamenti di volume durante la fusione, 181.

— Sulle costanti capillari dei liquidi al loro punto di ebollizione, 292.

— Degli equivalenti capillari dei corpi semplici, 368.

SCURATI-MANZONI G., Azione del solfito di zinco e del solfito di cromo sull'idrossido manganico, 359.

— Preparazione dei solfiti di alluminio e di cromo, 360.

— Preparazione dell'idrosolfito sodico, 361.

SESTINI F., Rettificazione, 189.

SILBER P. E CIAMICIAN G. L. V. *Ciamician e Silber*.

SPICA G., Studj sullo Schinus Molle, 199.

— E CANZONERI F. V., *Canzoneri e Spica*.

STRACCIATI E., E BARTOLI A. V., *Bartoli e Stracciati*.

T

TIVOLI D., Composti di platino e di arsenico, 487.

TRUFFI F., E BERTONI G. V., *Bertoni e Truffi*.

TURSINI A., Azione dell'acido persolfocianico sopra alcune monamine aromatiche, 157.

V

VALENTINI A., Sintesi dell'acido para-ossimetilossifenilcinnamico, 147.

— Sopra alcune esperienze di corso, 214.

INDICE DELLE MATERIE

A

Acetamide. Condensazione con acetone, 342, 348; azione dell'etere acetacetico, 448; condensazione con etere acetacetico, 491.

Acetone. Condensazione con le amidi della serie grassa, 342; condensazione con formamide, 346; con acetamide, 348.

Acidi benzamossalici e composti affini, 226.

— solfonici della fenilcumarina, 237.

Acido amidoanisico, 234.

— benzamsebacoico, 480.

— benzamsuccinico, 479.

— bibromanisico. Costituzione, 9.

— bibromomaleico, 37; sale baritico ed argentico, 38.

— bibromopiro mucico, 173.

— α carbopirrolico. Contribuzione allo studio, 34; preparazione dal pirrolo, 162; sintesi dal pirrolo, 264; sale di calcio e di argento, 164; etere metilico ed etilico, 165; azione del cloruro di acetile sul suo sale d'argento, 167; azione dell'anidride

acetica sul suo etere metilico, 169.

Acido catalpico, 134.

— difenilsuccinamico, 468.

— etilendibenzamico, 461.

— etilendietildibenzamico, 466.

— fenilcumarindisolfonico, 264.

— fenilcinnamico. Alcuni derivati, 114.

— fenilcumarinsolfonico, 264.

— fosforseillico. Ricerche, 462.

— ftalamido benzoico, 480.

— ftalilaspartico, 473.

— ftalilaspartamidobenzoico, 475.

— malonildibenzamico, 230.

— metilcinnamico. Etere metilico, 118; azione del bromo, 115.

— monobromanisico. Costituzione, 234; azione dell'acido nitrico fumante, 235.

— monobromopiro mucico, 173; distillazione del sale ammonico, 173.

— naftoico. Amide α e β , 120.

— nitrobromanisico, 234.

— ossalilbenzamico, 228.

— ossalildibenzamico, 227.

Acido α ossivalerianico normale, 16.
 — **paraossimetilossifenilcinnamico**. Sintesi, 147.
 — **persolfocianico**. Azione sopra alcune monammine aromatiche, 157.
 — **quassico**, 8.
 — **sebacildibenzamico**, 479.
 — **succinilamidobenzoico**, 479.
 — **succinildibenzamico**, 478.
 — **tartarico**. Dosamento nelle fecce del vino, 433.
 — **α tribromocarbopirrolico**, 166; **etere metilico**, 166.
Acqua minerale di Acquarossa. Analisi, 232.
 — **termominerale dell'isola di Pantelleria**. Analisi, 42.
Adonis cupaniana. Ricerche, 493.
Alcaloidi della putrefazione, 124, 371.
Alcool cetilico solido. Fenomeno elettrico, 322.
 — **cuminico**. Preparazione, 496.
Aldeide formica. Comportamento con l'anilina, 331.
Allilato di cloradio. Azione di alcuni cloruri acidi, 13.
Alluminio. Preparazione del solfito, 360.
Amidi della serie grassa. Condensazione con acetone ed ossido di mesitile, 312; con etere acetacetico, 448.
Amidobenzoici derivati, dell'acido succinico, sebacico e ftalico, 478.
Ammoniaca. Apparecchio per la sua combustione nel cloro, 217; nell'ossigeno, 216; combinazione coi sali ammoniaci, 262.
Anidride acetica. Azione sull'etere metilico dell'acido carbopirrolico, 169; azione sul pirrolo, 73.
 — **benzoica**. Azione sul pirrolo, 73.
 — **bibromomaleica**, 37.
 — **bicloromaleica**, 357.

Anidride carbonica. Proprietà antisettiche, 15.
 — **ftalica**. Azione sul pirrolo 267.
Anilina. Comportamento dell'aldeide formica, 331.
Arsenico. Composti col platino, 487.
Azioni chimiche. Influenza della luce, 37.

B

Benzamossalamide, 228.
Benzamossalanilide, 228.
Bignonia catalpa, 134.
Bismuto. Citrato neutro e basico, 289; citrati di bismuto e di ammonio, 290; fosfato basico, 290; arseniato basico, 291.
Blenda del monte Somma. Composizione e giacitura, 56.
Bromo. Azione sull'etere metilico dell'acido fenilcinnamico, 115; azione sull'etere metilico dell'acido α carbopirrolico, 166.
Bromonitroanisolo, 238.

C

Carbonio. Conducibilità elettrica dei composti, 317.
Cianonaftaline. Saponificazione, 120.
Cimene dalla canfora. Azione del cloro, 278.
Cloridrato d'anilina. Azione sul cloruro di benzale e fenilclorformio, 239.
Cloro. Apparecchio per la preparazione, 216.
Cloruri acidi. Azione sull'allilato di cloradio, 13.
Cloruro di acetile. Azione sull'allilato di cloradio; azione del sale argentario dell'acido α carbopirrolico.
 — **d'argento**. Influenza della luce, 67.
 — **di benzale**. Azione sul cloridrato d'anilina e fenilclorformio, 239.

- di benzoile. Azione sull'alilato di cloralio, 43.
- di cumile. Dall'alcool cumilico, 280; azione della potassa alcoolica, 283.
- dinitrobenzile. Riduzione, 481.
- Colori.** Sintesi su tessuti, 268.
- Coesione.** Formole empiriche colleganti proprietà fisiche, 533.
- Combustione.** Apparecchio per la combustione dei corpi nell'ossigeno, 214.
- Costante capillare.** Coesistenza di formole empiriche colleganti proprietà fisiche, 533.
- Costanti capillari,** 446. Relative al punto di ebollizione, 337.
- Crisocolla dei monti Rossi all'Etna,** 337.
- Cristallografia.** Ricerche cristallografiche sulla fenilcumarina e sulla cumarina, 563.
- Cromo.** Preparazione del solfito, 360.
- Cumarina.** Ricerche cristallografiche, 563.

D

- Deidroeptacetona**mina, 349.
- Deidroesacetona**mina, 349.
- Deidrotriacetona**mina, 344, 347.
- Diamidotrifetilmetano.** Azione del nitrito potassico e dei fenoli, 510.
- Difenilamina.** Derivati succinici, 467.
- Difenilaminasparteinaftalina,** 475.
- Difenilaminftaleina.** Clorurazione ed idrogenazione, 470.
- Difenilasparagina,** 475.
- Dilatazione dei liquidi.** Formole per esprimerla, 327.
- Dilatazione termica.** Formole per calcolare la temperatura critica dalla dilatazione termica, 527.
- Dimetilalanilina.** Azione dell'acido persolfocianico, 159.

- Dinitrobromanisolo,** 333.
- Dinitrobromofenolo,** 236.
- Sale di bario, 237; di calcio, 38.
- Diossietilditetrolamide,** 433.
- Diossietilditetrolimide,** 483.

E

- Ebollizione.** Relazione col punto critico, 540.
- Elettricità.** Conducibilità dalle combinazioni del carbonio, 517.
- Elettrolisi.** Di fenolo con elettrodi di grafite, 102; con elettrodi di platino, 10; con elettrodi di carbone di storta, 98; con elettrodi di carbone e di platino, 90.
- Elettromotore.** Fondato sull'ossidazione a freddo del carbone, 85.
- Etere acetacetico.** Azione sulla formamide, 449; sull'acetamide, 448; condensazione con le amidi della serie grassa, 448; condensazione con l'acetamide, 491.
- acetilβimidobutirrico, 491.
- amidobenzamossalico, 229.
- benzammalonico, 230.
- benzamsebacoico, 479.
- benzamsuccinico, 478.
- benzossamico, 227.
- cumilico, 496.
- diclorovinilmetilico, 417.
- ftalamidobenzoico, 480.
- lutidindicarbonico, 450.
- Eterificazione.** Per doppia decomposizione, 23; limite, 26.
- Etilfenolo,** 484.
- Equivalenti.** Capillari dei corpi semplici, 368; esperienze di corso, 214.

F

- Fenilcloroformio.** Sul cloridrato d'anilina e cloruro di benzale, 359.

Fenilcumarina. Acidi solfonici, 257; ricerche cristallografiche, 563.
Fenilimideftalilaspartica, 474.

α **Fenilpropilene**, 504.

Fenoli. Azione sul diamido trifenilmetano, 510.

Fenolo. Elettrolisi con elettrodi di carbonio e di platino, 90; con elettrodi di carbone di storta, 98.; con elettrodi di platino, 101; con elettrodi di grafite, 102.

Fluoruro ramico, 75.

Fluosilicatoramico, 81.

Formamide. Condensazione con acetone, 346; azione sull'etere acetico, 449.

Formole. Empiriche colleganti proprietà fisiche, 533.

Fosfuro d'idrogeno liquido. Influenza della luce, 61.

Fusione. Volume molecolare riferito al punto di fusione, 181.

G

Galena del monte Somma. Composizione e giacitura, 56.

Gas. Esperienza sull'impermeabilità nel vetro, 544.

Gas tonante. Pretesa ricombinazione all'oscuro, 20.

H

Idrocarburi. Saturi dei petrolj di Pensilvania, temperature critiche e volumi molecolari, 348.

Idrogeno. Colorazione della fiamma, 142, 274.

— **fosforato.** Azione sul tricloruro di bismuto, 219.

Idrosolfito sodico. Preparazione, 361.

Idrossido manganico. Azione del solfito di zinco e solfito di cromo, 359.

Idrossilammina. Azione sul pirrolo, 156.

Imide dibromomaleica, 35; 358.

Imide bicloromaleica, 31.

— **monobromofumarica**, 37.

— **succinica.** Alcuni derivati, 31; azione del bromo, 35.

L

Legamido ppi tra carboni. Dal punto di vista della chimica ottica, 150.

Liquidi. Costanti capillari al punto di ebollizione, 292.

Liquore di Barreswill. Influenza della luce, 69.

Luce. Nelle azioni chimiche, 57.

M

Manganese. Esistenza nelle piante, 515.

Mellite. Calorico specifico, 105.

Metanitrobenzile. Cloruro, 233.

Metilendifenildiammina, 354.

Molibdenite del monte Somma. Composizione e giacitura, 56.

Monammine aromatiche. Azione dell'acido persolfocianico, 157.

N

α e β **Naftolazobenzina.** Derivati, 271.

Nitrato di amile. Combustione interna, 221.

Nitritoisobutílico. Preparazione, 25.

— **propílico.** Preparazione, 24.

Nitrobenzile. Riduzione del cloruro, 481.

O

Ortonitrobenzile. Cloruro, 233.

Ossalildibenzammidamide, 229.

Ossido di mesitile. Condensazione con le amidi della serie grassa, 342.

Ossifluoruro cuprammonico, 74.

Ossiidrocollidina, 380.
 Ossimetilene, 139; produzione nella combustione interna del nitrato di amile, 221.
 Ozono. Apparecchio per la preparazione, 215.

P

Parabromanilina. Azione dell'acido nitroso sul nitrato, 459.
 α Paratolilpropilene, 504.
 Petrolj di Pensilvania. Temperature critiche e volumi molecolari ai gradi critici degli idrocarburi C_nH_{2n+2} , 548.
 Pianta. Manganese nelle piante, 515.
 Pirite del Monte Somma. Composizione e giacitura, 56.
 Pirrolo. Azione dell'anidride acetica e benzoica, 73; azione dell'idrosilamina, 156; studj sui composti, 162; azione dell'anidride ftalica, 267; azione degli ipocloriti ed ipobromiti alcalini, 356.
 Platino. Composti con l'arsenico, 487.
 Proprietà fisiche. Coesistenza di formole empiriche che le collegano, 333.
 Punto critico. Relazione col punto di ebollizione, 541.
 Putrefazione. Alcaloidi della putrefazione, 124.

Q

Quasside, 5.
 Quassina. Estrazione e studj sulla sua costituzione, 1.

S

Sabbia meteorica, 130.

Schinus mollis. Studj, 199.
 Solfito di alluminio, 360.
 Solfocarbonati. Rettificazione sulla priorità di preparazione, 181.

T

Tartrato manganoso. Studio cristallografico, nuova critica, 29.
 Temperatura critica. Formole per calcolarla, 527.
 Temperature. Critiche degli idrocarburi saturi dei petrolj di Pensilvania, 548.
 Terebentene. Presenza nello Schinus mollis, 205.
 Tetracloropirrolo, azione dell'idrogeno nascente, 33, 357.
 Timol. Presenza nello Schinus Mollis, 205.
 Titanio. Nuova serie di composti, 38.
 Tricloruro di bismuto. Azione dell'idrogeno fosforato, 219.

U

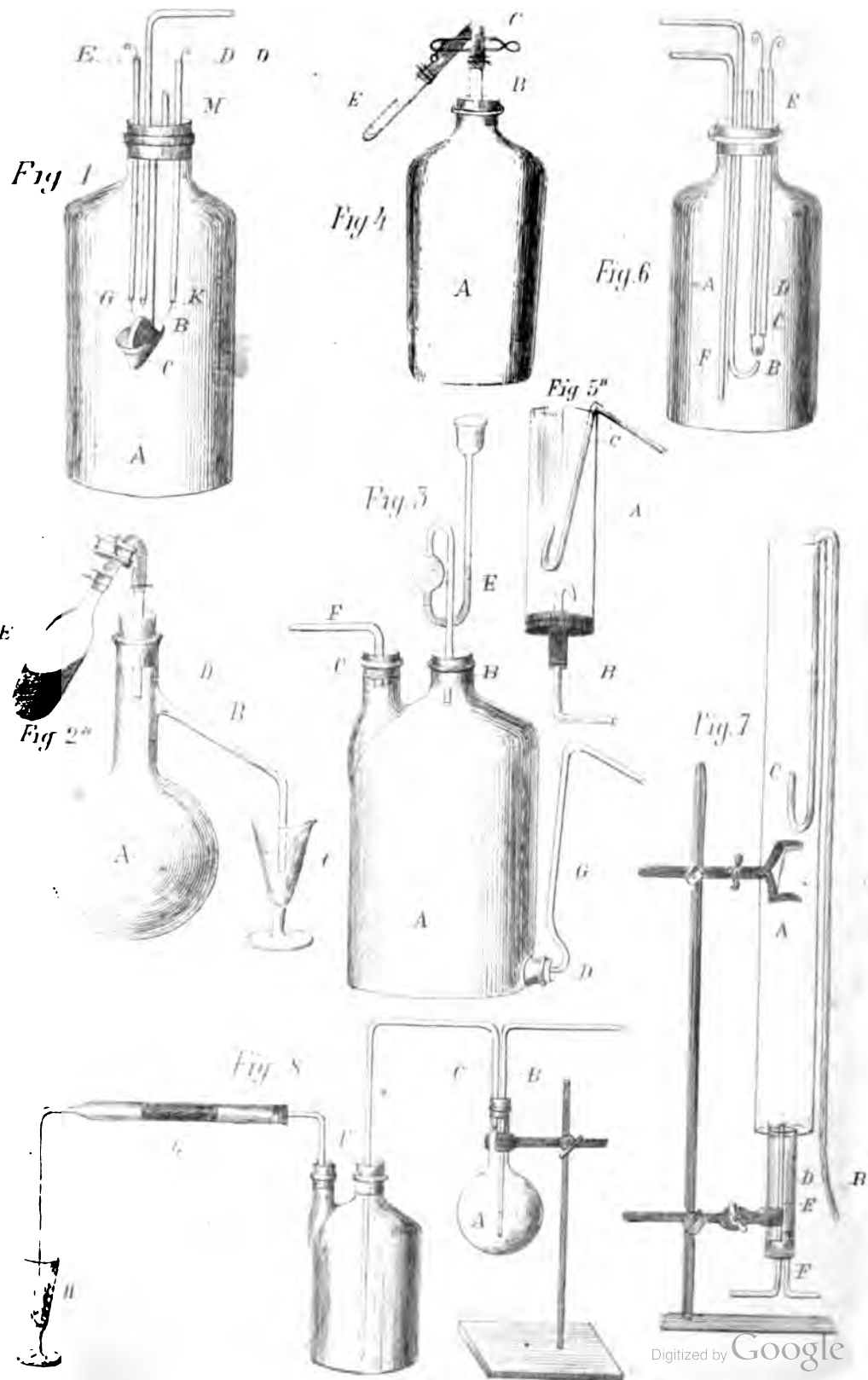
Urea. Influenza dell'acqua sul dosamento, 251.

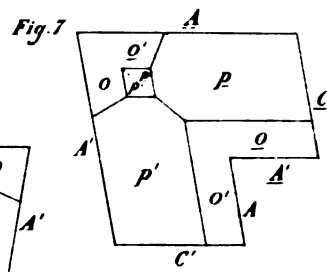
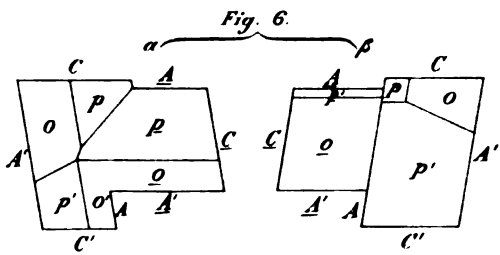
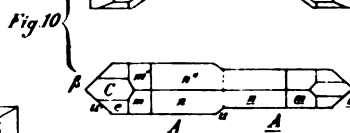
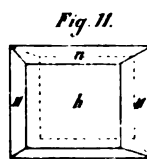
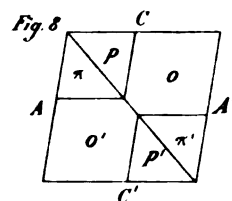
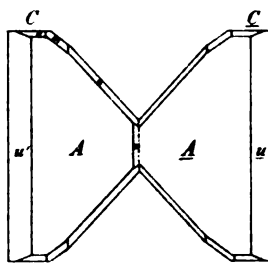
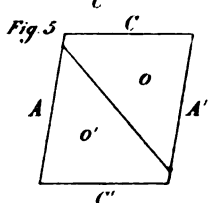
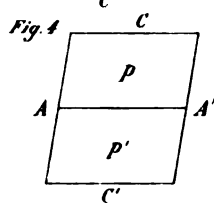
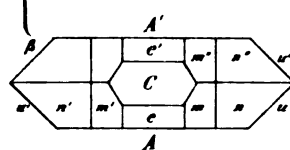
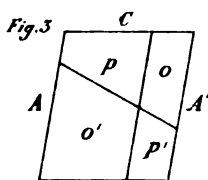
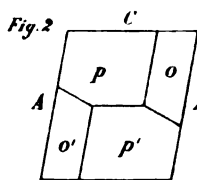
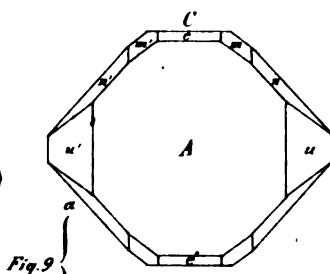
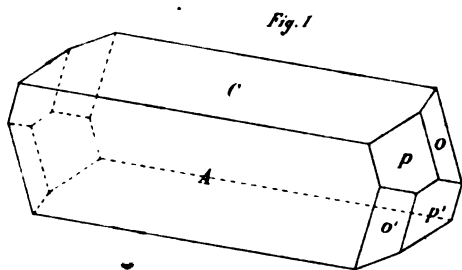
V

Vetro. Esperienze per provare se è o no impermeabile ai gas, 544.
 Vino. Dosamento dell'acido tartrico nelle fecce, 433.
 Volume. Cambiamento durante la fusione, 181.
 Volumi molecolari, 445; degli idrocarburi saturi dei petrolj di Pensilvania, 548.

Z

Zolfo. Delle fumarole dell'isola d'Ischia 30.





100

Library of Chemistry
and Chemical Engineering

AUXILIARY COLLECTION

NON-CIRCULATING

